

**Universidad Autónoma de Madrid**  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Física Aplicada (Modulo 12)

# **CARACTERIZACIÓN ELECTRÓNICA Y ESTRUCTURAL DE SUPERFICIES E INTERCARAS MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS**

Memoria para optar al grado de Doctor  
en Ciencias Físicas presentada por:

**Virginia Pantín García**

Realizada en el “Laboratoire pour l’Utilisation du Rayonnement Electromagnétique”  
(LURE) en Orsay, Francia en el seno del grupo de Intercaras y Crecimiento del Instituto de  
Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones  
Científicas (CSIC)

Directora de la Tesis:

**Dra. María Eugenia Dávila Benítez**

**Madrid, 2011**



# Resumen

Las superficies e intercaras son muy diferentes respecto al volumen de los materiales, juegan un papel muy importante en numerosas aplicaciones tecnológicas, como catálisis, microelectrónica y recubrimientos ópticos. La espectroscopía de fotoelectrones (PES) es uno de los métodos más importantes para estudiar la estructura electrónica de moléculas, sólidos y superficies. Las aplicaciones de PES abarcan muchos campos científicos, como la química de superficies, o la ciencia de materiales y ha contribuido enormemente a aumentar la comprensión de los principios fundamentales de la física de estado sólido. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico descubierto al mismo tiempo por Hertz y Hallwach.

En esta tesis, se ha empleado la luz sincrotrón para realizar los diferentes estudios. Los experimentos se llevaron a cabo en el LURE (*“Laboratoire pour l’Utilisation du Rayonnement Électromagnétique”*), en Orsay (Francia), empleando la estación experimental hispano-francesa conectada a la línea de luz SU8 del anillo de almacenamiento Super Aco. La cámara de ultra alto vacío (presión base  $5 \times 10^{-11}$  mbar) estaba equipada con un analizador semiesférico resuelto en ángulo y un manipulador de precisión que permite rotar  $360^\circ$  en el ángulo de emisión azimutal ( $\phi$ ) y  $90^\circ$  en el polar ( $\theta$ ) relativos a la superficie de la muestra.

Este trabajo se basa principalmente en tres publicaciones: la primera de ellas trata el sistema Ag/As-Si(111)- $1 \times 1$ , se midió la estructura superficial empleando la técnica de difracción de fotoelectrones, en la segunda se estudian muestras de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) que mostraron ciclos de histéresis de magnetización ferromagnéticas al aplicar un campo magnético paralelo a los planos de grafito, y la tercera examina algunas muestras de grafito con objeto de descubrir el posible origen de estados electrónicos no dispersivos que aparecen en todas ellas:

1.- Se ha estudiado el efecto de completar los enlaces no saturados de las superficies Si(111) con átomos de As para crecer láminas delgadas de Ag empleando difracción de fotoelectrones angular (PED). La variación del nivel 3d de la Ag se registró en un cono de emisión de  $60^\circ$  de ángulo polar y  $360^\circ$  de ángulo azimutal. De un análisis detallado de la modulación de los patrones de intensidad, se deduce que las películas de Ag crecen siguiendo un mecanismo Volmer–Weber, incluso en la etapa inicial de la formación de la intercara. Las películas de Ag investigadas muestran un crecimiento epitaxial correcto, dando lugar a la coexistencia de dos dominios fcc(111) monocristalinos, rotados  $60^\circ$  uno respecto al otro.

En cada punto ( $\theta, \phi$ ), se midió la intensidad de los niveles Si 2p, As 3d y Ag 3d empleando fotones con una energía de 780 eV. La precisión angular de estas medidas fue de  $0,5^\circ$ . Se obtuvo una proyección estereográfica bidimensional transformando el mapa de intensidad en un gráfico polar bidimensional.

Los resultados obtenidos muestran que la planta crece epitaxialmente respecto al sustrato formando islas 3D con estructura fcc casi ideal. El crecimiento de las películas sigue un mecanismo Volmer-Weber incluso con baja cobertura metálica. Se ha verificado la coexistencia de dos dominios etiquetados como dominios A y B así como la ausencia de la estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag con bajo recubrimiento de Ag. Un análisis cuantitativo muestra que el crecimiento de Ag sobre As favorece un dominio denominado de tipo A.

2.- Se ha estudiado un conjunto de muestras de grafito pirolítico altamente orientado con diferente cantidad de defectos de acuerdo a sus propiedades de transporte. Las muestras mostraban un acusado descenso en la conductividad según el grado de defectos aumentaba. Las muestras HOPG más ordenadas mostraban un comportamiento metálico en función de la temperatura, en cambio, las muestras con menor orden estructural mostraban una dependencia de la temperatura en su conductividad al igual que los semiconductores. Se examinaron las muestras con comportamiento metálico o semiconductor neto, y se llevó a cabo un estudio sistemático de la estructura de su banda de valencia empleando fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES). Los resultados obtenidos muestran una diferencia evidente de la densidad de estados cerca del nivel de Fermi. Las muestras con carácter metálico, presentan un estado electrónico adicional en el nivel de Fermi.

Se empleó luz monocromática polarizada con un ángulo de incidencia de  $45^\circ$  y con el vector eléctrico sobre el plano de incidencia que contiene la normal a la superficie. Se empleó una energía de fotón  $\hbar\omega$  de 73 eV con una resolución típica de 50 meV. Empleando la difracción de fotoelectrones de rayos X, se obtuvo una calibración interna bastante exacta de las principales direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin del grafito del espacio recíproco así como las pequeñas desviaciones del punto G.

Se estudió la dispersión de los estados p y s de la banda de valencia de dos muestras diferentes de HOPG en un amplio rango de energía hasta aproximadamente 25 eV por debajo del nivel de Fermi. El diferente grado de orden de las muestras se obtuvo mediante las “rocking curves”. Las medidas en propiedades de transporte mostraron el diferente carácter metálico y semiconductor de las muestras, etiquetado como muestra de tipo I y tipo II. La muestra más ordenada (de tipo I) presenta carácter metálico, mientras que la muestra de tipo II con mayor anchura a media altura (FWHM) de la rocking curve tiene carácter semiconductor. En la estructura electrónica observamos la misma dispersión general de las bandas electrónicas principales en ambas muestras HOPG, metálica y semiconductor. Las diferencias entre grafito monocristalino y grafito HOPG se pone de manifiesto en las propiedades electrónicas, la dispersión de bandas y la superficie de Fermi.

3.- Recientemente, han aparecido estudios donde se describía la existencia de estados no dispersivos en muestras de grafito, con el objetivo de identificar su origen se ha investigado la estructura electrónica de bandas de diferentes muestras de grafito. Empleando la fotoemisión resuelta en ángulo, se han medido sistemáticamente muestras de grafito monocristalino, grafito pirolítico altamente orientado y grafito monocristalino crecido epitaxialmente sobre 6H-SiC (0001). Los resultados obtenidos indican que los estados localizados están presentes en todas las muestras de grafito investigadas mostrando el mismo carácter no dispersivo y a las mismas energías de enlace. Los datos de fotoemisión demuestran que estos estados no son estados superficiales ni se deben a procesos indirectos de fotoemisión. Parece ser que están relacionados con el nivel de impurezas presentes en las muestras estudiadas.

Tras un estudio detallado de las medidas de fotoemisión se ve que los estados se observan más fácilmente en las muestras de grafito monocristalino que para las muestras HOPG a la misma energía de fotón. Esto significa que la intensidad de estos estados difiere en intensidad en las distintas muestras, pero aún así, se han detectado en los tres tipos de muestras investigadas. Esto sugiere que el origen de estos estados puede estar relacionado con la naturaleza del grafito, y esto a su vez, es difícil de relacionar con procesos indirectos de fotoemisión.



# Abstract

Surfaces and interfaces are very different from volume of materials; they play a very important role in many technological applications like catalysis, microelectronics or optical covers. photoelectron spectroscopy (PES) is one of the most important methods to study the electronic structure of molecules, solids and surfaces. The PES applications cover many scientific fields like surface chemistry or materials science and it has considerably contributed to enhance the comprehension of fundamental principles of solid state physics. This technique is based on the photoelectric effect discovered at the same time by Herz and Hallwach.

We have used Synchrotron Radiation to perform our studies. The experiments were carried out at LURE, Orsay France, using the Spanish-French Station connected at the SU8 beamline of the Super Aco storage ring. The ultrahigh vacuum chamber (base pressure  $5 \times 10^{-11}$  mbar) was equipped with an angle resolving hemispherical analyzer and a high precision manipulator that allows rotation in the full  $360^\circ$  azimuthal ( $\phi$ ) emission angle and  $90^\circ$  polar ( $\theta$ ) emission angle relative to the surface.

This PhD thesis is mainly based on three different papers: the first one deals with the Ag/As-Si(111)-1x1 system, it has been measured the surface structure with the photoelectron diffraction technique; the second one studies high oriented pyrolytic graphite (HOPG) samples that showed ferromagnetic hysteresis loops appearing when a magnetic field parallel to the graphene layers is applied and the third one looks into some graphite samples in order to reveal the possible origin of non dispersive electronics states found in the different samples.

1.- The effect of the saturation of dangling bonds of Si(111) surfaces with atomic As on the Ag thin films growth has been studied using angular scanned photoelectron diffraction (PED). The intensity variation of the Ag 3d core-level was monitored in a full emission cone of a  $60^\circ$  polar angle and a  $360^\circ$  azimuthal angle. From a detailed analysis of the intensity modulation patterns, we deduce that silver films grow following a Volmer–Weber mechanism, even at the very early stage of the interface formation. All investigated silver films show a good epitaxial growth, giving rise to the coexistence of two fcc (111) single crystal domains, which are rotated  $60^\circ$  from each other. A quantitative analysis shows that the As-mediated silver film growth promotes the preferential development of A-type domain.

For each ( $\theta$ ,  $\phi$ ), the intensity of the Si 2p, As 3d and Ag 3d core-levels was recorded using 780 eV photons. The angular precision of these measurements was of  $0.5^\circ$ . A two-dimensional (2D) stereographic projection was obtained by transforming the intensity map in a conventional polar plot in the plane.

We have investigated the effect of the As termination of Si(111)1x1 surfaces upon silver thin-film formation. The growth mode and the interface structure have been analysed using forward scattering angular scanned photoelectron diffraction. Our results show that the silver grows epitaxially with respect to the substrate forming 3D islands with almost ideal fcc structure. The films grow following a Volmer–Weber mechanism even at very low metal coverage. The coexistence of two domains labelled as A- and B-type domains have been verified and the absence of the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag structure at low silver coverage has been proved (reconstruction that appears when the Si surface is not passivated). The preferential

growth of A-type domain has been observed when the silicon surface is As terminated.

2.- A large set of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) samples with different degree of defects has been studied according to their transport properties. The samples showed a decrease of their conductivity as the degree of defects is increased. Well-ordered HOPG samples displayed a metallic behaviour as a function of the temperature, while poorly ordered samples exhibited a reversible semiconductor dependence of their conductivity as a function of temperature changes. Focusing on those samples with either a net metallic or semiconductor behaviour, we have carried out a systematic study of their valence band structure by using angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES). For those two types of samples, our results reveal an apparent difference of the density of states very close to the Fermi level. Samples with metallic character, show an additional electronic state at the Fermi level.

Linearly polarized monochromatic light was used with an incident angle of  $45^\circ$  and the electric vector lying in the plane of incidence containing the surface normal. We have used a photon energy ( $h\nu$ ) of 73 eV with a typical energy resolution of 50 meV. By using X-ray photoelectron diffraction, we obtain a quite exact intern calibration of the main high symmetry direction of the graphite Brillouin Zone (BZ) of the reciprocal space as well as small deviations of the G point.

We have studied the dispersion of p and s valence band states of two different HOPG samples over a large energy range up to about 25 eV below the Fermi level by angular resolved photoemission spectroscopy. The different grade of ordering in the samples was established with the X-ray rocking curves. Transport properties measurements showed different sample character, metallic and semiconductor, respectively labelled type I and type II. The best ordered sample (type I) has a metallic character meanwhile the type II, with a larger full width at half maximum (FWHM) of the rocking curve, has a semiconductor character. In the electronic band structure, we observe the same general dispersion of the main identified electronic bands for both metallic and semiconductor HOPG samples. The differences between single crystal graphite and high oriented pyrolytic graphite samples are clearly visualized in the electronic properties, band dispersion and Fermi surface.

3.- The electronic band structure of different types of graphite samples have been investigated in order to identify the origin of non-dispersive density of states recently reported in the literature. A systematic series of synchrotron radiation angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) measurements on graphite single crystal, highly oriented graphite (HOPG) and epitaxial grown graphite single crystal on 6H-SiC(0001) samples, have been carried out. Our results indicate that these localized states are present in all the graphite-investigated samples showing the same non-dispersive character and at the same binding energies. The photoemission data demonstrate that these states are not surface states nor due to indirect photoemission processes. It seems that they are closely related to the level of impurities present in the studied samples.

We have studied different graphite samples covering from a single crystal, two different HOPG samples, to graphite epitaxial thick films on a 6H-SiC(0001) crystal. In agreement with previous experimental results we find localized features at 2.2, 4.0 and 7.7 eV binding energy. These states are more clearly observable for the single-crystal sample at 73 eV than for the HOPG samples at the same energy. This means that the intensity of these states is affected by the studied samples, but anyway, the three non dispersive states have been found in the three different types of investigated samples. That would suggest that the origin of these states may be related to intrinsic nature of graphite, which hardly can be related to indirect photoemission processes.

# Lista de Publicaciones

## Artículos publicados en relación a esta memoria

### ***Photoelectron diffraction study of Ag growth mediated by arsenic layer on Si(111)1x1***

**V. Pantín**, J. Ávila, M. E. Dávila, J. E. Bonnet, M. C. Asensio  
*J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137-140**, 155-160 (2004)

### ***Electronic properties of high oriented pyrolytic graphite: Recent discoveries***

**V. Pantín**, J. Ávila, M. A. Valbuena, P. Esquinazi, M. E. Dávila, M. C. Asensio  
*J. of Phys. Chem. Solids*, **67**, 1-3, 546-551 (2006)

### ***Origin of localized states in graphite: Indirect photoemission processes or impurities?***

M. E. Dávila, **V. Pantín**, M. A. Valbuena, J. Ávila, P. Esquinazi, M. C. Asensio  
*Appl. Surf. Sci.*, **254**, 1, 55-61 (2007)

## Otras Publicaciones

### ***Charge-density-wave partial gap opening in quasi-2D KMo<sub>6</sub>O<sub>17</sub> purple bronze studied by angle resolved photoemission spectroscopy***

M. A. Valbuena, J. Ávila, **V. Pantín**, S. Drouard, H. Guyot, M. C. Asensio  
*Appl. Surf. Sci.*, **252**, 15, 5415-5418 (2006)

### ***Comparación entre las técnicas AEOS, Re-Mi y PS-logging aplicadas en un terreno de estructura profunda conocida.***

J. García-Mayordomo, I. Pérez Santisteban, **V. Pantín**, A. Muñoz Martín, A. Carbó  
*Geotemas*, **10**, 924-926 (2008)

## Traducciones

### ***« Calcul des cimentations superficielles et profondes »***

Autor: Roger Frank

Título de la Edición en Español: Cálculo de cimentaciones superficiales y profundas basado en ensayos *in situ*. Práctica francesa

Editorial: Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas 2009

ISBN: 978-84-7790-493-9



# Índice

<b>I</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2</b>	<b>FENÓMENO BÁSICO.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3</b>	<b>DIFRACCIÓN DE FOTOELECTRONES. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL.....</b>	<b>10</b>
2.3.1	Bases de la técnica y su potencial.....	11
2.3.2	Modalidades de la Técnica.....	11
2.3.3	Rangos de Energía.....	13
2.3.4	Información obtenida según modo y energía.....	14
2.3.5	Propiedades.....	16
2.3.6	Tratamiento de los resultados experimentales.....	17
2.3.6.1	Medidas a energía variable.....	17
2.3.6.1	Medidas a energía constante.....	19
2.3.7	Análisis de los Datos.....	20
2.3.7.1	Método de prueba-error.....	21
<b>2.4</b>	<b>FOTOEMISIÓN RESUELTA EN ÁNGULO.....</b>	<b>24</b>
2.4.1	Medidas empleando Luz Sincrotrón.....	29
2.4.1.1	Medida de la dispersión de Bandas con ARPES.....	30
2.4.1.2	Medida de la Superficie de Fermi con ARPES.....	31
2.4.2	Elementos de Matriz: Efectos de la Polarización de la Luz y de la Simetría del Estado Inicial.....	32
2.4.3	Dependencia de la Polarización de la Luz.....	32
2.4.4	Dependencia de la Simetría del Estado Inicial.....	33
<b>2.5</b>	<b>TÉCNICAS DE ANÁLISIS COMPLEMENTARIAS.....</b>	<b>35</b>
2.5.1	Medida de Propiedades de Transporte: Resistividad Eléctrica.....	36
2.5.2	Medida de Propiedades Magnéticas: Curvas de Histéresis de Magnetización.....	37
2.5.3	Medidas de Difracción de Rayos X: “Rocking Curves”.....	40
<b>2.6</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>44</b>
<b>III</b>	<b>INSTRUMENTACIÓN</b>	<b>47</b>
<b>3.1</b>	<b>LUZ O RADIACIÓN SINCROTRÓN.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2</b>	<b>CARACTERÍSTICAS DE LAS FUENTES DE RADIACIÓN SINCROTRÓN.....</b>	<b>48</b>

3.3	ANILLOS DE ALMACENAMIENTO: SUPER - ACO.....	48
3.4	IMANES DE CURVATURA Y DISPOSITIVOS DE INSERCIÓN.....	49
3.5	LÍNEA DE LUZ HISPANO - FRANCESA EN EL LURE.....	51
3.6	BIBLIOGRAFÍA.....	54
IV	INTERCARA PLATA-SILICIO (111) PASIVADO CON ARSENICO: ESTUDIO POR DIFRACCION DE FOTOELECTRONES	55
4.1	INTRODUCCIÓN.....	55
4.2	PASIVACIÓN DEL SEMICONDUCTOR.....	56
4.3	SUPERFICIE MODELO As/Si (111) – 1x1.....	57
4.3.1	Intercara Metal - Semiconductor.....	57
4.3.2	Intercara Metal - Semiconductor Pasivado.....	58
4.4	BIBLIOGRAFÍA.....	69
V	GRAFITO: ESTUDIO POR FOTOEMISIÓN	71
5.1	INTRODUCCIÓN.....	71
5.2	CARBONO: ESTRUCTURA ATÓMICA Y DISTRIBUCIÓN ELECTRÓNICA.....	73
5.2.1	Grafito Pirolítico.....	76
5.2.1.1	Grafito Pirolítico Altamente Orientado (HOPG).....	77
5.2.2	Grafito Monocristalino.....	78
5.3	PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE.....	79
5.3.1	Orden Magnético en Materiales Basados en Carbono.....	80
5.3.2	Magnetismo en Grafito.....	83
5.3.3	Ferromagnetismo en HOPG.....	85
5.3.4	Terminaciones de la Superficie.....	86
5.4	GRAFITO: PROPIEDADES ELECTRÓNICAS MEDIDAS POR FOTOEMISIÓN.....	91
5.4.1	Dispersión de Bandas Electrónicas en Grafito Monocristalino y en Grafito Pirolítico Altamente Orientado (HOPG).....	92
5.4.2	Grafito Monocristalino.....	95
5.5	GRAFITO PIROLÍTICO ALTAMENTE ORIENTADO (HOPG).....	98
5.5.1	Caracterización de las Muestras HOPG.....	99
5.5.2	Estructura de Bandas de Muestras HOPG.....	101
5.5.3	HOPG frente a Grafito Monocristalino.....	107
5.5.4	Detalles de la Deconvolución.....	107
5.5.5	Deconvolución: HOPG y Grafito Monocristalino.....	111
5.6.	HOPG, GRAFITO MONOCRISTALINO Y GRAFITO MONOCRISTALINO CRECIDO SOBRE 6H - SiC(0001).....	117

---

5.6.1. Crecimiento Epitaxial de la Muestra de Grafito.....	117
5.6.2. Estados no Dispersivos localizados en las Bandas de las Muestras Estudiadas.....	118
5.6.3. Derivadas de las Bandas Electrónicas.....	119
<b>5.7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>125</b>
 <b>CONCLUSIONES</b>	 <b>129</b>
<b>CONCLUSIONS</b>	<b>131</b>





# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

Las superficies de los sólidos juegan un papel destacado en un elevado número de procesos, fenómenos y materiales de gran importancia tecnológica. Esto incluye catálisis, microelectrónica, composites, tratamiento superficial de polímeros y plásticos, recubrimientos protectores, superconductores y reacciones de superficies de sólidos con gases, líquidos y sólidos de todo tipo. Pero estas superficies no siempre son externas, los procesos que tienen lugar en superficies internas, tales como intercaras son también críticos para el comportamiento del material. Para llegar a entender la naturaleza de un proceso o el comportamiento de un material a veces no basta con conocer la composición superficial y la química de la superficie, sino que es necesario conocer la disposición de los átomos superficiales y su estructura electrónica.

Una “superficie sólida” ideal debería definirse como el plano en el que termina el sólido, es decir, la última capa de átomos antes de la fase inmediatamente adyacente (vacío, vapor, líquido u otro sólido). Pero no se puede emplear esta definición porque el efecto de la terminación del sólido se extiende dentro del sólido más allá de la última capa de átomos. La definición más extendida se basa en esto último, y la superficie se contempla como el conjunto de esas capas de átomos sobre los cuales el efecto de la terminación del sólido decae hasta que se alcanzan las propiedades de volumen. En la práctica se trata de una distancia del orden de 5-20 nm.

La espectroscopía de fotoelectrones se ha convertido en uno de los métodos más importantes para estudiar la estructura electrónica de los átomos, moléculas y materia condensada. De los espectros de fotoelectrones se puede obtener información detallada relativa a la estructura de bandas de los cristales, los tiempos de vida de electrones y huecos en los sólidos, la orientación geométrica y el orden de los niveles energéticos de la capa de valencia de átomos adsorbidos sobre superficie.

En la década de 1970 se produjo una importante mejora en la comprensión de la técnica y se produjeron grandes avances experimentales con el desarrollo de las técnicas resueltas en ángulo y la aplicación de luz sincrotrón como fuente de fotones. Quizás la razón más importante para el impulso de las espectroscopías fue la disponibilidad de métodos para limpiar las superficies de los sólidos, para mantenerlas limpias durante su estudio y la

posibilidad de exponerlas a adsorbatos de forma controlada. Si se genera una nueva superficie, por ejemplo, por una fractura de un cristal, en un vacío de unos  $10^{-6}$  torr, entonces, asumiendo que cada átomo o molécula del entorno que golpee la superficie se adhiera a ella, la superficie se cubrirá completamente por una capa de gas en unos cuantos segundos. Entonces, para tener tiempo suficiente para explorar la superficie, es necesario tener un nivel de vacío superior a  $10^{-10}$  torr, y hoy día se puede producir ultra alto vacío (UHV) de forma rutinaria. Dado que el número de moléculas y átomos residuales es despreciable, se pueden utilizar partículas ligeras, por ejemplo electrones, para el estudio de los diferentes materiales, ya que se conservan prácticamente sin dispersión las trayectorias y la energía de salida entre el emisor y el detector. Un avance considerable se produjo a principios de 1980 con las fuentes de radiación sincrotrón. Suministran elevada intensidad y brillo, y un rango continuo de radiación electromagnética; esto permite sintonizar diferentes energías de fotón, y realizar estudios de la estructura electrónica de bandas de los materiales con resolución en energía, momento, simetría y espín. Los avances tecnológicos han permitido aumentar la colimación de la radiación electromagnética y disponer de fuentes con un flujo de fotones cada vez mayor.

En el presente trabajo, se aplicarán técnicas espectroscópicas al estudio de superficies de sólidos (primeras capas atómicas) y a sus intercaras. Las técnicas empleadas son básicamente dos: la espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) y la difracción de fotoelectrones (PED)

En los experimentos de PED la superficie de la muestra se expone a un haz monocromático de fotones. Cuando el fotón interactúa con el sólido, transfiere su energía a un electrón que se excita y es expulsado del sólido. Se produce así una onda de fotoelectrones emitida directamente por el átomo que va a interferir con las componentes de las ondas dispersadas elásticamente por los átomos vecinos. Este fenómeno produce modulaciones en la intensidad de los fotoelectrones que se observan al medir la corriente de fotoelectrones en función del ángulo de emisión y/o de la energía. Esta variación es característica del orden geométrico local de los átomos dispuestos alrededor del emisor y nos permite llevar a cabo la determinación estructural del sistema en estudio. El grado de complejidad de la estructura atómica de los sistemas que pueden abordarse es muy amplio: Desde saber cuál es el sitio de adsorción de un átomo a sistemas más complejos como pueden ser las moléculas, donde el número de variables estructurales aumenta visiblemente.

La técnica de ARPES se desarrolló en la década de 1970 y se aplicó al estudio de los sólidos cristalinos. Está basada en el proceso de fotoionización, que consiste en irradiar una muestra mediante radiación electromagnética monocromática de energía superior al potencial de ionización de un átomo o molécula o superior a la función de trabajo de un sólido, de manera que sus electrones se puedan arrancar. La energía cinética y la dirección de emisión de los fotoelectrones poseen información sobre la estructura electrónica del material. Las fuentes electromagnéticas necesarias para la fotoemisión van desde el rango ultravioleta a los rayos X. Cuanto mayor es la energía de los fotones incidentes en la muestra, mayor será la probabilidad de extraer los electrones más fuertemente ligados al núcleo atómico, pertenecientes a los niveles internos del material.

En el capítulo II se describirán, tanto teórica como experimentalmente, las dos técnicas principales empleadas en los diferentes experimentos de esta memoria, junto con otras técnicas complementarias. En el caso de la difracción de fotoelectrones, se describe el

método de caracterización cualitativa de la estructura atómica, mientras que fotoemisión el estudio se ha dirigido hacia los estados electrónicos de la banda de valencia.

En el capítulo III se describen brevemente las fuentes de luz sincrotrón, que han permitido llevar a cabo las medidas presentadas en este trabajo así como el sistema experimental empleado: la línea de luz hispano-francesa, SU8, conectada al anillo de almacenamiento Super Aco del laboratorio LURE (*Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique*), que estaba situado en Orsay, Francia.

En el capítulo IV se estudia mediante difracción de fotoelectrones la estructura atómica de un sistema pasivado As/Si(111) - 1x1. El As es un elemento muy utilizado en relación al Si, es un buen pasivante y exhibe propiedades surfactantes durante el crecimiento epitaxial de varios sistemas. Esta técnica es sensible al orden local alrededor de un átomo de referencia, tiene especificidad química y especificidad atómica en distintos entornos químicos. El As produce una reconstrucción 1x1 en la superficie (111) del silicio que de otra forma tendría una superficie con la celda unidad 7x7, energéticamente desfavorable. Estas determinaciones muestran la potencialidad de la técnica de difracción de fotoelectrones como herramienta de determinación estructural, en algunos casos insustituible.

La memoria concluye en el capítulo V con el estudio de las propiedades electrónicas de diversas muestras de grafito mediante fotoemisión resuelta en ángulo. Por un lado se estudian muestras de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) que han mostrado propiedades magnéticas anómalas en materiales con únicamente electrones s y p, y por otro, tras detectar en estas muestras HOPG estados electrónicos no dispersivos, se amplía el estudio a otras muestras de grafito monocristalino para investigar su posible origen.



## CAPÍTULO II

# TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El presente capítulo comienza con una descripción del fundamento teórico de las técnicas de *Difracción de Fotoelectrones* (PhD) y *Fotoemisión Resuelta en Ángulo* (ARUPS)<sup>1</sup>, que son las técnicas experimentales principalmente empleadas en este trabajo, ambas basadas en la Espectroscopía de Fotoelectrones o Fotoemisión. El capítulo finaliza presentando otras técnicas que indirectamente han motivado parte de esta memoria.

### 2.1 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES

La *espectroscopía de fotoelectrones* (PES<sup>2</sup>), conocida comúnmente como fotoemisión, nos posibilita el estudio tanto de la estructura electrónica como de la estructura geométrica de un sólido.

Los electrones dentro de los átomos, moléculas o sólidos se caracterizan mediante números cuánticos; los más importantes representan tanto la energía de estos electrones, como su momento angular. Diferentes técnicas permiten conocer estos números cuánticos; entre ellas cabe destacar la espectroscopía de fotoelectrones por ser una técnica universal y directa.

PES es probablemente una de las técnicas experimentales más empleada para estudiar los estados electrónicos ocupados de los materiales. El principio básico en el que se fundamenta es el *efecto fotoeléctrico* (figura 2.1), donde el material en estudio es irradiado por fotones monoenergéticos de energía suficiente como para extraer electrones ligados al sólido. Estos electrones son entonces analizados en función de su energía cinética.

---

<sup>1</sup> PhD o PED son acrónimos de "*Photoelectron Diffraction*", el nombre en inglés de la difracción de Fotoelectrones. ARUPS es igualmente un acrónimo de "*Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*"

<sup>2</sup> PES es el acrónimo inglés de "*Photoelectron Spectroscopy*".

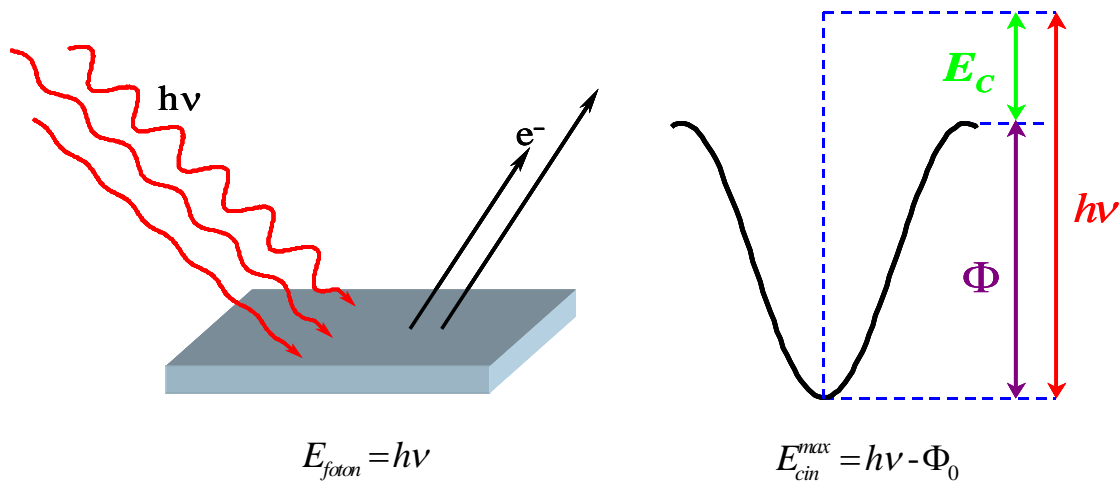


Figura 2.1. Efecto fotoeléctrico y esquema de niveles energéticos de los sólidos.

En el estudio de la *estructura electrónica* se tienen en cuenta las propiedades del estado inicial, intentando evitar o conocer los efectos del estado final, con el fin de controlarlos. Cuando esta técnica se emplea para el estudio de la banda de valencia, permite determinar experimentalmente la estructura de bandas de la superficie del sólido, así como la de volumen. Las bandas corresponden a estados no localizados, cuyo ancho en energía viene determinado por el solapamiento entre los orbitales de los átomos, así un mayor solapamiento conlleva un mayor ancho en la misma. La forma de la banda depende de la topología de los orbitales que interactúan, por ejemplo las bandas de las funciones *s*, aumentan en energía desde el centro de la zona de Brillouin, donde  $k=0$  hasta el borde donde  $k=\pi/a$ , mientras que las bandas de orbitales *p* son menos energéticas. Esto permite caracterizar electrónicamente a un sólido.

De acuerdo a la energía del fotón empleada, podemos dividir la técnica en dos rangos diferenciados XPS y UPS:

- ✓ *Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS: "X-ray photoelectron spectroscopy")*, en la que se utilizan altas energías, a partir de aproximadamente 1000 eV. Las fuentes convencionales empleadas son los ánodos de Aluminio de 1486.6 eV (Al  $K_{\alpha}$ ) y Magnesio de 1253.6 eV (Mg  $K_{\alpha}$ ). Estas energías permiten explorar los niveles internos o "core levels". En este estudio el analizador de electrones mide la intensidad de los electrones extraídos para cada energía cinética, obteniendo el espectro también llamado curva de distribución en energía (EDC<sup>3</sup>). La posición en energía de cada pico que corresponde a un nivel atómico particular, el posible desdoblamiento o "splitting" de la señal y su distribución de intensidades, permiten obtener información sobre la composición química del sólido a estudio.
- ✓ *Espectroscopia de Fotoemisión Ultravioleta (UPS: "Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy")* cuando se emplean bajas energías de fotón, inferiores a 100 eV. Se utiliza principalmente para estudiar las propiedades de los electrones de la banda de valencia. Proporciona la distribución de los electrones en las distintas bandas de energía en elementos tanto metálicos, como semi-metálicos o semiconductores, así como el valor del "gap" en aislantes e información valiosa

<sup>3</sup> EDC es el acrónimo inglés de "Energy Distribution Curve".

sobre los enlaces formados entre los orbitales más externos de los átomos vecinos. Para este propósito, las fuentes convencionales más utilizadas son *He I* (21.22 eV) y *He II* (40.8 eV).

En el estudio de la *estructura geométrica* se analizan niveles internos, estados localizados de los átomos del sólido. Se estudian las propiedades del estado final, para ello se aceleran electrones a altas velocidades, que interactúan con los electrones internos de los átomos vecinos, modificando ligeramente su estructura electrónica de valencia.

En el proceso de difracción de fotoelectrones, se extraen electrones de un nivel interno, mediante una fuente de radiación, que pueden salir directamente del sólido o propagarse a través del mismo. La técnica se basa en el estudio de interferencias entre la onda del fotoelectrón directamente fotoemitida, y las ondas dispersadas elásticamente por los átomos vecinos. En general, los estudios se centran en niveles internos [1-7] estudiando incluso la simetría de la función de onda que describe el estado final, cuando esta corresponde con niveles electrónicos localizados, como pueden ser banda de valencia[8] o incluso estados de superficie[9]. Empleando estos dos extremos de la técnica, la fotoemisión, permite una completa descripción de los sólidos y sus superficies.

Además de las fuentes de energía convencionales mencionadas anteriormente, hoy día, con el uso de la *radiación sincrotrón*, luz producida en los llamados anillos de almacenamiento sincrotrón, podemos cubrir el rango continuo entre el infrarrojo y los rayos X. (ver capítulo III de este trabajo).

## 2.2 FENÓMENO BÁSICO

Históricamente, fueron H. Hertz [10] y W. Hallwachs [11] quienes llevaron a cabo los primeros experimentos que pusieron de manifiesto la interacción de la luz con la materia. Estos experimentos sobre el efecto fotoeléctrico, demostraron que al irradiar un material con luz ultravioleta éste emite carga negativa<sup>4</sup>. En ese momento nadie pudo explicar correctamente sus observaciones.

Fue en 1905, cuando Einstein, en una de las cuatro publicaciones de su famoso "*Annus Mirabilis*" introdujo el concepto de fotón y dedujo la relación entre la energía del fotón  $h\nu$  y la energía cinética máxima  $E_{cin}^{max}$  de los electrones emitidos [12], es decir:

$$E_{cin}^{max} = h\nu - \Phi_0 \quad (2.1)$$

donde  $\Phi_0$  representa una constante característica de la superficie de la muestra que se denomina *función trabajo*<sup>5</sup>.

<sup>4</sup> Todavía no se podía hablar de electrones, puesto que no se habían descubierto. El electrón fue descubierto por Thomson en 1897 mientras estudiaba el comportamiento de los rayos catódicos. Para confirmar la existencia del electrón era necesario medir su carga eléctrica, objetivo alcanzado por Millikan en 1909.

<sup>5</sup> La función trabajo,  $\Phi$ , se define como la mínima energía necesaria para extraer un electrón de la superficie del material en estudio

Hoy día, los experimentos de fotoemisión han cambiado en su forma, pero no en su fundamento, y aún siguen el esquema básico de la figura 2.2 que es muy similar al que tuvo en sus comienzos. Fotones procedentes de una fuente de luz monocromática son dirigidos hacia la superficie del sistema en estudio y los fotoelectrones extraídos son recogidos por un analizador electrostático donde pueden ser examinados en función de su energía cinética  $E_{cin}$  y sus ángulos de emisión;  $\theta$  y  $\phi$ .

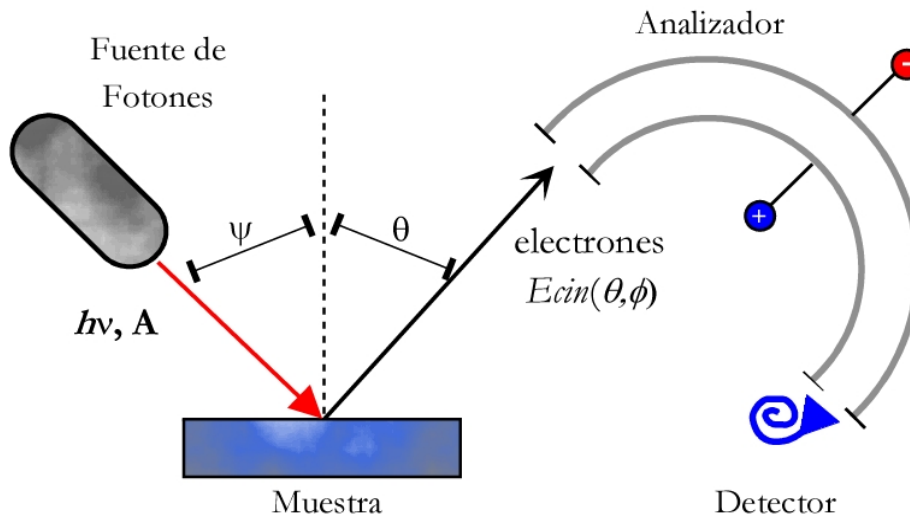


Figura 2.2. Representación del proceso de Fotoemisión. La fuente de fotones puede ser una lámpara de UV, un cañón de XPS o bien luz monocromática seleccionada y producida en un anillo de almacenamiento sincrotrón.

Para encontrar una definición adecuada del proceso de fotoemisión, en primer lugar debemos describir los estados inicial y final del sistema. El estado inicial,  $\Psi_i$  está representado por una autofunción colectiva del sólido combinada con la energía incidente del fotón  $h\nu$ . El estado final,  $\Psi_f$  se construye a partir de una función de onda de  $(N-1)$  electrones y una partícula libre con energía cinética  $E_{cin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , siendo  $k$  el módulo del vector de onda del electrón.

Las *reglas de selección* que se aplican en fotoemisión son las mismas que se aplican en las transiciones ópticas, ya que ambos procesos son muy similares: En la fotoemisión, el electrón se excita hasta un estado final no ligado y abandona el sólido, mientras que en óptica, la transición termina en un estado ligado aunque vacío, pero dentro del sólido. Así, tenemos:

- ✓ *Regla de selección dipolar:* el cambio en el momento angular  $\Delta L$  en la transición debe ser  $\pm 1$ .
- ✓ *Regla de transición de espín:* el espín total no debe cambiar ( $\Delta S = 0$ ), ya que la interacción de la luz con la materia no tiene un componente de espín.
- ✓ Conservación de la energía y conservación del momento.

El enfoque más común para obtener la *probabilidad de transición* viene dado por la teoría



de perturbaciones dependiente del tiempo y utilizando la *Regla de Oro de Fermi*, tenemos:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.2)$$

siendo  $E_i$  y  $E_f$  las energías de los estados inicial y final, respectivamente y  $h\nu$  la energía del fotón incidente. Esta ecuación engloba la transición desde un estado inicial  $\Psi_i$  a uno final  $\Psi_f$  y en ella, la función  $\delta$  impone la conservación de la energía.  $M_{fi}$  es el elemento de matriz del hamiltoniano de la interacción  $H_{int}$ , y viene dado por la expresión:

$$M_{fi} = \left| \langle \Psi_f | H_{int} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.3)$$

El operador  $H_{int}$  representa una perturbación del hamiltoniano del cristal,  $H_0$ .  $H_0$  contiene el operador momento,  $\vec{p} = i\hbar \vec{\nabla}$  que incorpora la energía cinética y un operador de energía potencial,  $U_0$  que describe el potencial periódico al que los electrones deslocalizados de la banda de valencia se ven sometidos en la red de iones del monocristal. La onda electromagnética incidente se caracteriza por el vector potencial  $\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$  e introduce una perturbación que de acuerdo con la *aproximación dipolar* es de la forma:

$$H_{int} = \frac{e}{2m} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) \quad (2.4)$$

donde  $e$  y  $m$  representan la carga y la masa del electrón respectivamente. En un medio homogéneo y al menos en el rango del ultravioleta, donde las longitudes de onda de los fotones son mucho mayores que las distancias interatómicas,  $\vec{A}$  puede considerarse constante  $\vec{A} \sim \vec{A}_0$  y la interacción puede escribirse:

$$H_{int} = \frac{e}{m} (\vec{A}_0 \cdot \vec{p}) \quad (2.5)$$

Con el elemento de matriz (2.3) podemos saber si una transición está o no permitida. Esto va a depender por un lado de la geometría del experimento que va a modificar la dirección de  $\vec{A}$  y por otro de la forma de las funciones  $\Psi_i$  y  $\Psi_f$ ; dicha dependencia, se verá más claramente en el siguiente apartado cuando se explique el efecto de la polarización de la luz.

### 2.3 DIFRACCIÓN DE FOTOELECTRONES. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL.

El fenómeno mismo y su posible uso como herramienta estructural fue descrito en 1974 en un estudio teórico por Liebsch [8]. Los primeros estudios experimentales, fueron realizados independientemente por tres grupos en 1978 [13-15].

Esta técnica, al igual que la fotoemisión resuelta en ángulo, está basada en el efecto

fotoeléctrico. Cuando el fotón de energía  $h\nu$  interacciona con el sólido, este puede transferir su energía a un electrón con energía inicial  $E_i$ , el cual puede salir y ser analizado con una energía final  $E_f$ ,  $E_f = E_i + h\nu$ , con respecto al nivel de vacío.

En un experimento de difracción de fotoelectrones, los electrones son colectados entorno a un ángulo sólido pequeño, alrededor de la posición del detector (analizador de electrones). Los electrones excitados pueden propagarse directamente hacia el analizador, o bien pueden sufrir otros procesos de dispersión con los átomos del sólido antes de ser colectados. El espectro total no sólo contiene los electrones elásticos de energía  $E_f$ , sino también el de aquellos fotoelectrones que han perdido algo de energía en el camino hacia la superficie por interacciones electrón-electrón o electrón-fonón. Estos electrones inelásticos son llamados electrones secundarios e introducen un fondo continuo que debe ser sustraído del espectro antes de ser analizado.

La diferencia de camino óptico entre la onda emitida directamente  $\phi_0$  y cualquier onda dispersada  $\phi_j$ , siendo el ángulo de dispersión y la distancia emisor-dispersor  $\phi_j$ , viene expresada como  $r_j(1 - \cos\phi_j)$ , esta distancia es muy importante ya que contiene información de la longitud de enlace.

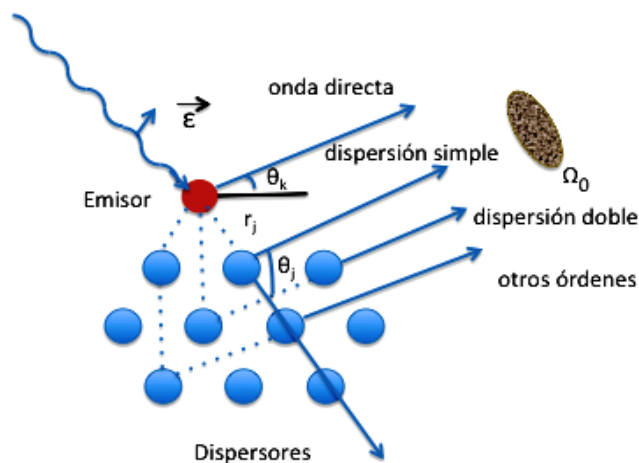


Figura 2.3. Procesos de interferencias en un sólido.

La corriente elástica fotoemitida resulta de la interferencia de las funciones de onda de electrones elásticos, y consecuentemente estas modulaciones en función de  $E$ ,  $\theta$  y  $\phi$ , contienen información de la estructura atómica de la muestra, ya que la función de onda inicial está localizada en la posición atómica que se pretende determinar.

### 2.3.1 Bases de la técnica y su potencial.

La difracción de fotoelectrones nos permite determinar separación entre átomos, longitudes de enlaces químicos y distancias interplanares.

El conocimiento de las posiciones de los átomos y el mecanismo de enlace en las

primeras capas de la superficie, es esencial para la comprensión de los fenómenos que suceden en la misma. Esto implica el conocimiento de las direcciones de enlace, distancias de enlace, simetría de las posiciones de adsorción, números de coordinación, y el grado de orden a corto y/o largo alcance presente.

La base física de la técnica de difracción de fotoelectrones, como se apuntó en el apartado anterior, es la interferencia coherente de la onda de fotoelectrones emitida directamente por un átomo, con las componentes de las ondas dispersadas elásticamente por sus átomos vecinos. Como consecuencia de estas interferencias se producen variaciones en la intensidad de los fotoelectrones cuando dicha corriente es medida en función del ángulo de emisión y/o la energía.

Esta variación es característica del orden geométrico local de los átomos dispuestos alrededor del emisor, es decir, que es característico de la estructura local del emisor. Esta base física es común a todas las técnicas relacionadas con la difracción de fotoelectrones.

La facilidad para la interpretación de los datos experimentales asociados y el carácter dominante de la información contenida, depende tanto de la energía cinética de los fotoelectrones como de la relación geométrica detector-emisor-dispersor.

### 2.3.2 Modalidades de la Técnica.

Dependiendo la determinación estructural que se pretenda realizar, se puede trabajar en dos modalidades:

- ✓ *Barridos angulares; polares (en  $\theta$ ) y azimutales (en  $\phi$ ) con energía de excitación constante:  $\theta$  y  $\phi$  son ángulos de emisión, los cuales se pueden variar girando la muestra y dejando el analizador fijo o viceversa.*

Normalmente este tipo de barridos se emplean para altas energías cinéticas del fotoelectrón  $E > 500 \text{ eV}$ , con el fin de determinar el crecimiento de multicapas, o bien, estudiar la orientación y geometría de moléculas adsorbidas. La información obtenida tiene una interpretación geométrica directa.

Para bajas energías  $E < 500 \text{ eV}$ , aunque la información es más complicada de extraer que para altas energías, permite determinar la posición de un adsorbato y con más dificultad la distancia de enlace a los átomos vecinos. En este rango de energías, es necesario hacer una simulación teórica basada en los principios de dispersión dinámica para poder asociar las modulaciones de intensidad obtenidas con la estructura local del emisor.

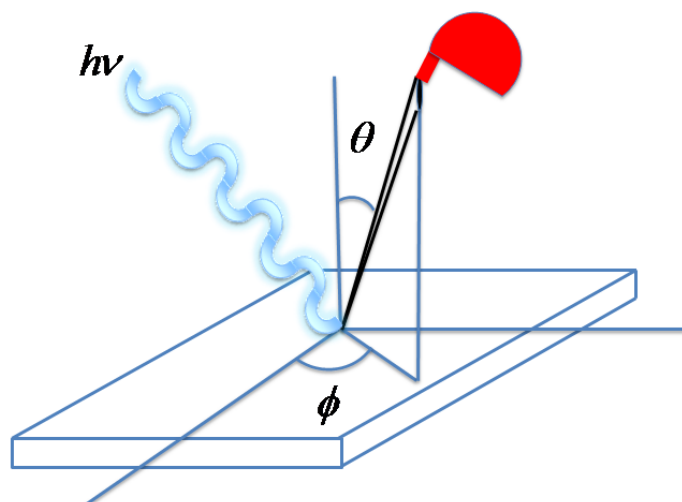


Figura 2.4. Definición de los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  en relación con la superficie de la muestra, analizador y haz incidente.

- ✓ *Barridos en energía*, en este tipo de experimentos se detecta la intensidad de los fotoelectrones, en función de la energía del fotón y por lo tanto de la energía cinética del fotoelectrón emitido.

Existen dos tipos de medidas en función de la geometría de emisión, diferenciando entre emisión normal "*Normal Photoelectron Diffraction*" (NPD) y fuera de la normal, que genéricamente se designa, "*Off-Normal Photoelectron Diffraction*" (OPD). Este tipo de medidas se emplea para determinar la posición de adsorción y distancias de enlace de un adsorbato sobre un sustrato.

Existe mayor número de estudios para barridos angulares que para barridos en energía, debido a su mayor simplicidad experimental. Para realizar barridos en energía se requieren aspectos técnicos específicos, como la radiación sincrotrón, que añade la posibilidad de variar la energía del fotón en un continuo, desde unos pocos eV hasta llegar a los KeV, además del estudio adicional de la dependencia de la difracción con la polarización; en este caso se debe realizar una correcta normalización en los resultados experimentales respecto al flujo de fotones.

En cuanto a aspectos prácticos relacionados con el tratamiento de datos y cálculo, se debe tener en cuenta que en ciertos rangos de energía cinética, pueden aparecer otras señales del tipo transiciones Auger. Estas contribuciones se deben separar empleando un algoritmo que sustrae el fondo.

En general, en este tipo de medidas el cálculo teórico es complejo, en aspectos como el cambio de fase de dispersión, así como otros parámetros no estructurales que tienen que ser generados para todo el rango de energías del barrido.

Sin embargo, existe una gran ventaja trabajando con barridos en energía, y es que los métodos de transformada de Fourier, llamados también métodos directos, pueden ser usados para estimar la diferencia de caminos para diferentes dispersores. Esto permite obtener una información directa del sitio de adsorción sobre el sustrato por parte del átomo adsorbido, y una primera aproximación de la distancia a los átomos vecinos más próximos.

Las modulaciones de intensidad observadas pueden ser grandes, presentando unos valores

de anisotropía promedio de  $(I_{max}/I_{min})/I_{max} = 0.5-0.7$ . No es anormal observar cambios de entre el 30 y el 50% en la intensidad de los picos en función de la dirección o energía, y estos efectos son relativamente fáciles de medir. Esto contrasta con la técnica estructural de superficies SEXAFS<sup>6</sup>, en la que las modulaciones son la décima parte, en comparación con PhD.

### 2.3.3 Rangos de energía.

La diferencia cualitativa entre experimentos de difracción de fotoelectrones de alta y baja energía cinética, proviene de la diferencia del factor de dispersión atómico de los electrones.

- ✓ Para altas energías, la interferencia constructiva (que implica un aumento de la intensidad) se concentra alrededor de la dirección internuclear entre el emisor y el dispersor, y el cambio de fase ( $\delta$ ) que sufre la onda por esta dispersión se produce hacia adelante "*forward scattering*" (descrito por un complejo factor de dispersión definido en función de  $f \cdot \exp(i\delta)$ ), es pequeño comparado con  $\pi$ .
- ✓ Para bajas energías, en cambio, el factor de dispersión presenta una fuerte dependencia con el ángulo de emisión, aunque normalmente presenta máximos en las direcciones de dispersión hacia adelante "forward" y hacia atrás "back" (cerca a  $0^\circ$  y a  $180^\circ$  respectivamente).

El valor exacto de la energía cinética del electrón que separa estos dos regímenes de trabajo no está unívocamente definido, y depende de las especies dispersoras, aunque normalmente para energías típicas del orden de 500 eV y mayores que esta, presentan dispersión dominante en la dirección de "forward". Mientras que la retrodispersión o "backscattering" es importante para energías inferiores a este valor.

Estas curvas de amplitud de dispersión de ondas planas, se representan en función tanto del ángulo de dispersión, como de la energía del electrón [16].

---

<sup>6</sup> SEXAFS es el acrónimo de "Surface X-Ray Absorption Fine Structure".

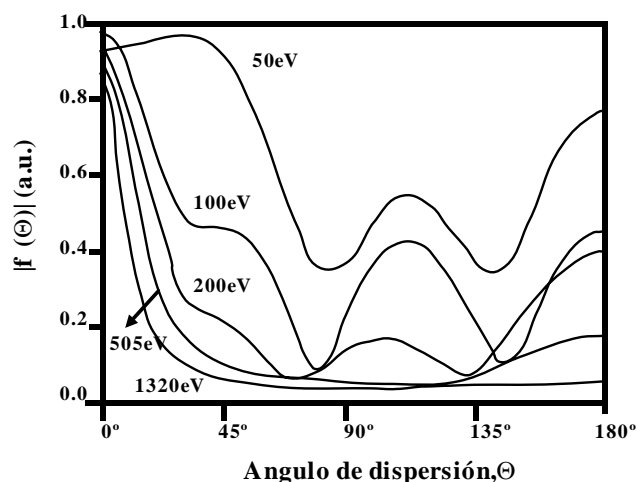


Figura 2.5. Ejemplo de factor de dispersión: en la figura se representa el factor de dispersión de los átomos de Ni, en función de la energía del fotoelectrón y del ángulo de dispersión.

En la figura 2.5. se observa que para bajas energías (50-200 eV), existe dispersión en todos los ángulos. Para un rango intermedio (200-500 eV), es razonable pensar que sólo "forward scattering" ( $\theta=0^\circ$ ) y "backscattering" ( $\theta=180^\circ$ ) son importantes, y para energías superiores a 500 eV la amplitud de dispersión, es solo importante en la dirección de "forward", la cual es aún más notoria según aumentamos la energía.

La utilidad de la dispersión hacia adelante para altas energías ha sido llamado "forward focusing" o "searchlight effect". Este efecto representa uno de los aspectos más útiles y de simple interpretación en la difracción de fotoelectrones para alta energía, en particular en el análisis del crecimiento epitaxial por XPD [17, 18].

Una peculiaridad de los factores de dispersión es que pueden presentar un valor cero para determinados ángulos y energías, esto ha sido llamado como el efecto "Rausauer-Townsend", y su influencia en el análisis es muy importante [19-21].

### 2.3.4 Información obtenida según modo y energía.

Dependiendo de la energía empleada en el experimento de difracción de fotoelectrones, así como del modo en que se trabaja, la información estructural que se obtiene varía, permitiendo definir crecimientos, distancias de enlace y sitios de adsorción.

La modulación de la intensidad de fotoelectrones con electrones de más de 500 eV cuando el pico coincide con la dirección interatómica de "forward-scattering", es la forma más simple del experimento de difracción de fotoelectrones. Este pico corresponde con una diferencia de caminos igual a cero entre las componentes interferentes; es un pico de orden cero en difracción, es decir, es semejante al orden cero de luz blanca que puede verse en una red de difracción de transmisión. Sin embargo, mientras que en un experimento de óptica este haz de orden cero no da información especialmente importante, en difracción de fotoelectrones da una medida directa, en el espacio real, de una dirección interatómica en la

<sup>7</sup> "Forward focusing" puede traducirse como "focalización hacia adelante"

superficie del cristal.

Esta información se encuentra en los espectros de fotoemisión para diferentes ángulos de un nivel interno de un átomo de la especie adsorbida. En los patrones de emisión, podemos encontrar información importante de la orientación y de la geometría interna de la molécula adsorbida. Hablamos de un experimento de difracción de fotoelectrones de rayos X (XPD<sup>8</sup>), porque la información básica de las direcciones interatómicas, se obtiene del pico de difracción de orden cero (que es independiente de la energía del fotoelectrón). Estos barridos angulares se realizan en la región típica de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X para el rango de energía de  $1.2 - 1.5 \text{ KeV}$ .

Este modo se emplea para determinar si el crecimiento es ordenado, y en el caso en que lo sea, determinar el tipo de crecimiento y el número de capas crecidas, a partir de los diferentes ángulos de emisión.

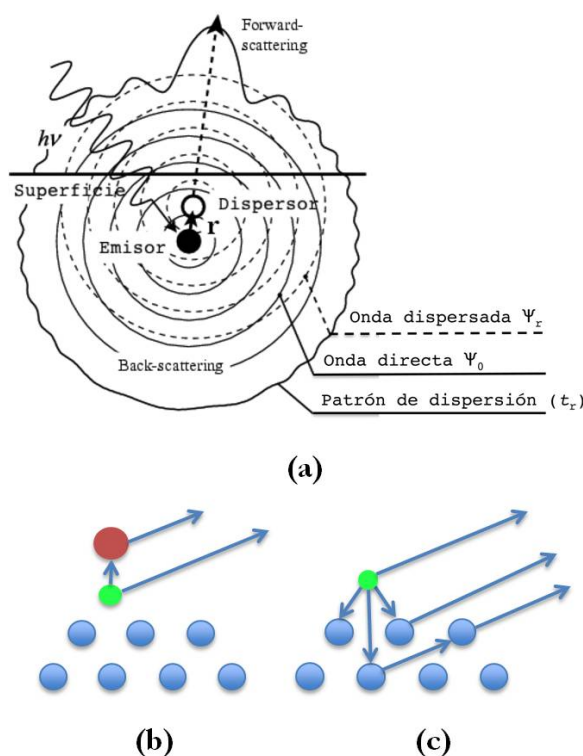


Figura 2.6. (a) Descripción de los procesos de difracción de fotoelectrones, para alta energía "forward scattering" figura (b) y para baja energía "backscattering" figura (c).

La técnica a altas energías puede emplearse para determinar tanto la geometría molecular interna como orientación de la molécula en la superficie. En la figura 2.6.(b) se representan sólo las contribuciones de dispersión hacia adelante a la onda total resultante de fotoelectrones, debidas a la emisión de un átomo dentro de la molécula.

En la figura 2.6.(c) se incluye la dispersión para ángulos de dispersión grandes, es decir, aproximadamente de  $90^\circ$  a  $180^\circ$ . Este proceso de "backscattering" sucede sobre todo para

<sup>8</sup> XPD es el acrónimo de "X-ray Photoelectron Diffraction"

energías de  $50 - 500 \text{ eV}$ . Estas energías asociadas con fuertes retrodispersiones son precisamente las que se usan en LEED<sup>9</sup>.

En este caso existen diferencias sustanciales de longitudes de camino de dispersión respecto a la componente de la onda emitida directamente. Esta diferencia contiene información de la posición del átomo(s) emisor(es) dentro de la especie adsorbida respecto del sustrato. En general esta importante información que relaciona la posición de adsorción, así como la distancia de enlace del adsorbato respecto del sustrato, solo puede ser obtenida en experimentos para los que las energías cinéticas del fotoelectrón sean tales que exista una fuerte contribución de retrodispersión. Una consecuencia obvia de esta condición es que la interpretación de los datos es más compleja que en XPD. En particular, para bajas energías, ocurre verdadera difracción, y aquí no hay una correspondencia simple entre los picos obtenidos en la distribución angular de fotoelectrones y las direcciones de enlace interatómicos, y debe tenerse en cuenta la influencia de los diferentes dispersores y del cambio de fase de dispersión que involucran. Se tienen los mismos problemas de análisis que aparecen en los complejos cálculos de LEED, debidos a la dispersión múltiple.

La difracción de fotoelectrones es una prueba de especificidad atómica para orden a corto alcance. Cada tipo de átomos en una muestra puede en principio ser estudiado independientemente y dará una única forma de difracción asociada con los átomos vecinos de alrededor. Trabajos previos indican que las modulaciones en las curvas de difracción, son debidas a la geometría de las primeras 3-5 esferas de dispersores alrededor de un emisor, aunque los datos puedan presentar una estructura fina que esté asociada con dispersores que se encuentran más allá de  $20 \text{ \AA}$ .

### 2.3.5 Propiedades

#### ✓ Especificidad atómica

La difracción de fotoelectrones es una técnica que determina la especie atómica en estudio; la utilización de un pico de fotoemisión específico determina un tipo de átomo, y por lo tanto, la estructura atómica alrededor de este. Esta es una gran ventaja con respecto a otras técnicas estructurales donde la determinación de la especificidad atómica es, en algunos casos, una difícil tarea.

#### ✓ Especificidad química

En muchos sistemas suelen aparecer desplazamientos químicos o de superficie en los picos de fotoemisión. En principio, y si la resolución del aparato experimental nos lo permite, se pueden estudiar separadamente estas componentes. Esto se ha aplicado, por ejemplo, al estudio de las diferencias en los átomos de superficie con respecto de los del volumen, [22, 23] o a la determinación de moléculas y metales depositados sobre diferentes sustratos[24].

#### ✓ Especificidad de espín

En átomos o moléculas con momento magnético, puede suceder que exista una separación en energía de los picos correspondientes a los fotoelectrones de los niveles internos con

---

<sup>9</sup> LEED es el acrónimo en inglés de "*Low Energy Electron Diffraction*", es decir difracción de electrones de baja energía.



espín  $\uparrow$  y espín  $\downarrow$ . Para el estudio de este efecto, es necesaria una fuente de radiación polarizada y para incrementar los efectos de dispersión magnética, se necesitan electrones de energía del orden de 100 eV. Por todo esto el uso de la luz sincrotrón es muy aconsejable.

✓ Proceso de emisión bien definido y controlable

Aunque aparecen efectos de difracción de corto alcance en los procesos de emisión de electrones Auger, en los electrones cuasi-elásticamente retrodispersados Kikuchi, o en el LEED difuso, la fotoemisión es, de todos estos procesos, el que mejor se comprende. El estado inicial del nivel atómico se describe por su número cuántico  $l$ , y la excitación dipolar hace que sólo existan dos estados finales posibles con números cuánticos  $l \pm 1$ .

Variando la polarización y/o la energía de excitación podremos, en este caso, incidir sobre diferentes aspectos de interés del emisor o de los átomos responsables de la difracción.

### 2.3.6 Tratamiento de los resultados experimentales

Una vez obtenidas las curvas experimentales se realiza un análisis preliminar en el que se extrae la información puramente estructural; para ello se elimina la parte correspondiente a la onda directa, el ruido de fondo y los aportes a la intensidad total que no vengan dados por las ondas dispersadas. Inicialmente se obtienen las curvas de modulación  $\chi(\hat{k}_i, k)$  que, como ya dijimos, dependen de la dirección de emisión  $\hat{k}_i$  y de la energía del fotoelectrón  $k$ . Es a estas curvas a las que aplicamos los métodos directos de análisis, así como el método de prueba-error.

El análisis previo de los datos experimentales es similar para experimentos a energía variable y a energía constante, sin embargo existen pequeñas pero importantes diferencias que hace procedente la división de esta sección en dos partes.

#### 2.3.6.1 Medidas a energía variable

En la figura 2.7 se muestra una medida de difracción a energía variable de la que se obtendrá la función intensidad típica de difracción,  $\chi(\hat{k}_i, k)$ . Cada una de estas curvas finales depende de la geometría  $\hat{k}_i$  y de la energía  $k$  de emisión y no es más que la suma, normalizada, de la intensidad de los picos de fotoemisión.

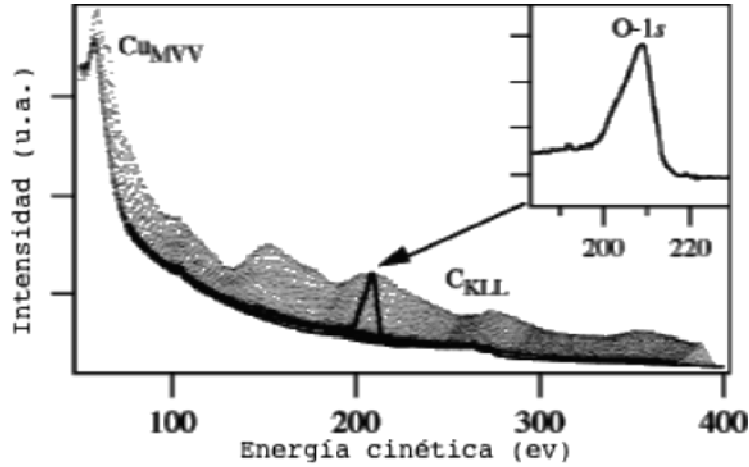


Figura 2.7. Experimento de difracción de fotoelectrones a energía variable para el nivel interno 1s del oxígeno medido para la geometría de emisión normal a la superficie, los datos se muestran originales, sin tratamiento alguno.

Cada uno de los picos se debe normalizar de forma independiente respecto a la corriente de fotones incidente: la intensidad del haz de radiación sincrotrón no es constante y, por lo tanto, el flujo de fotones disminuye con el tiempo. Esta normalización nos asegura que la intensidad relativa de cada pico no dependerá de la corriente de fotones que tenemos en el instante de la medida.

Otro problema que puede aparecer al variar la energía del fotón es que, además de excitar un estado interno, aparezcan otros canales de excitación, principalmente transiciones Auger. La intensidad relativa y la forma del pico de fotoemisión del nivel medido cambian drásticamente cuando la energía de fotón coincide con la de excitación de un nivel Auger.

En este caso ambos procesos se suman y la dificultad radica en poder discernirlos. Además, hay que tener en cuenta que la respuesta del conjunto monocromador-analizador no es lineal, y que también cambia con la energía.

En base a lo anteriormente mencionado, al integrar y normalizar los picos de fotoemisión es necesario saber discriminar entre los diferentes aportes a la intensidad final de manera que la información que obtengamos de la curva de modulación  $\chi(\hat{k}_i, k)$  corresponda únicamente a efectos de difracción. La idea esencial a la hora de integrar los picos de fotoemisión es la de construir una función que llamaremos intensidad de fondo  $I_b(\hat{k}_i, k)$  o "background", debiendo ésta ser capaz de agrupar toda la información que no sea puramente estructural.

Una vez obtenida la función  $I_b(\hat{k}_i, k)$ , se calcula el área de los picos de fotoemisión. Como en este caso estamos tratando con un nivel profundo (1s), vamos a ajustar el pico como si fuera la suma de una función Gaussiana, una Lorentziana, una función escalón (o también llamada función "Heavyside") [25] y la  $I_b(\hat{k}_i, k)$ . La suma de estas intensidades nos dará la

función intensidad  $I(\hat{k}_i, k)$  (intensidad difractada).

La intensidad, al margen de las oscilaciones propias de los efectos de difracción de la superficie, decrece; esto es debido a que la respuesta del conjunto analizador-monocromador no es constante con la energía del fotón utilizada. Si ajustamos esta función a un polinomio de tercer orden, obtenemos  $I_0$  que representa en gran parte esos efectos debidos a las funciones de transmisión del analizador y del monocromador, y que podría considerarse como la función intensidad en el caso de que no existiesen los procesos de difracción (intensidad no difractada).

Finalmente, definimos  $\chi(\hat{k}_i, k)$  como:

$$\chi(\hat{k}_i, k) = \frac{I(\hat{k}_i, k) - I_0(k)}{I_0(k)} \quad (2.6)$$

que no es más que el conjunto de oscilaciones en las interferencias de las ondas iniciales con las ondas difractadas en función de la energía del fotón.

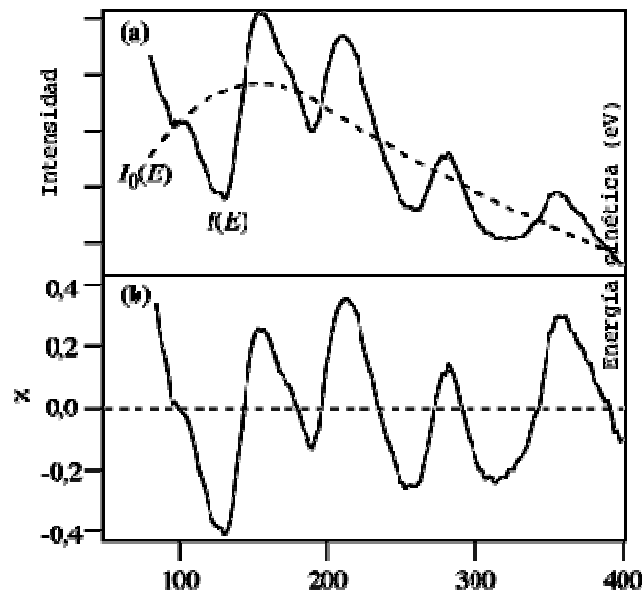


Figura 2.8. Curva de la variación de intensidad del área del pico en función de la energía antes(a) y después(b) de ser normalizada con respecto a la intensidad no difractada.

Evidentemente, todo este proceso debe repetirse para todas de las posiciones medidas. Debido al gran número de curvas que se debe de integrar y normalizar, el proceso conviene que sea realizado de forma automática.

### 2.3.6.2 Medidas a energía constante

En principio, el método seguido para sacar las curvas de modulación es igual al explicado anteriormente. Sin embargo, existen algunas diferencias.

Como en este caso la energía es constante, no tendremos una contribución de la respuesta variable del sistema monocromador-analizador; tampoco tendremos el problema de los picos Auger que mencionamos anteriormente, por tanto, los picos de fotoemisión pueden tomarse de diferente manera. En los casos en que los niveles internos no tengan desplazamientos químicos, la intensidad de estos puede muy bien aproximarse por la diferencia entre el máximo del pico y un punto en la cola del pico, que determina el fondo.

A energía constante, las medidas son mucho más rápidas, se pueden llevar a cabo en mayor cantidad y de esta forma cubrir numerosas geometrías del espacio real. Con este método se generan difractogramas como el que se muestra en la figura 2.9, que corresponde a la representación de la diferencia entre los máximos de los picos y el fondo.

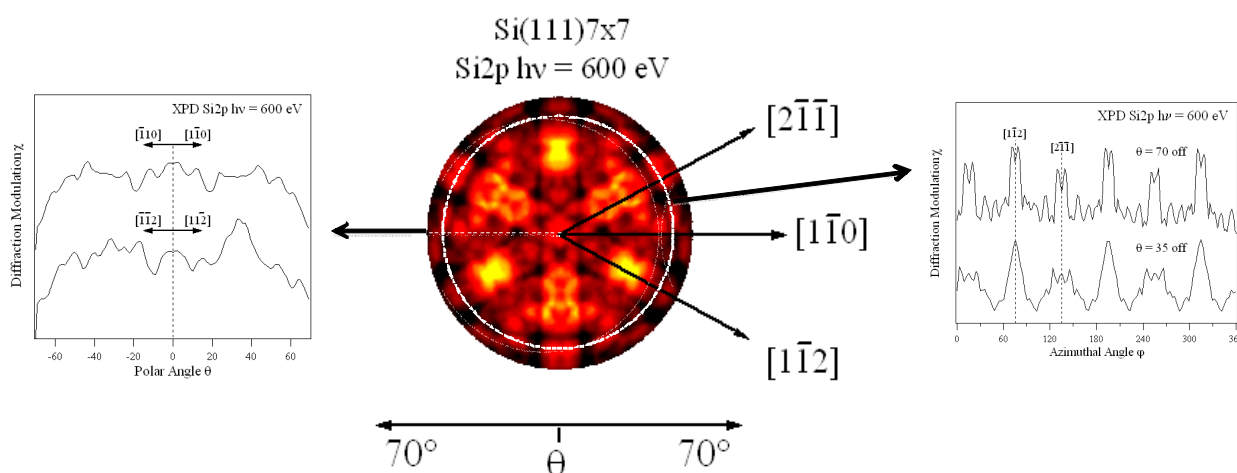


Figura 2.9. Difractograma del nivel interno  $2p$  del silicio para  $h\nu = 600\text{ eV}$  y cortes polares y azimutales a diferentes ángulos. En la escala, el color amarillo representa la máxima intensidad y el negro la mínima.

Al igual que en los espectros medidos a energía variable, se normalizan las curvas con respecto a la corriente de incidencia. La representación de los datos en esta serie de figuras es la llamada estereográfica, es decir, manteniendo constante la densidad de direcciones medidas por unidad de ángulo sólido a lo largo de todo el diagrama [26].

Visualmente, esto se traduce en representar los ángulos azimutales y polares de emisión. En los difractogramas que se muestran en la tesis, generalmente se han utilizado los colores más claros para señalar las intensidades más grandes, y los más oscuros para las más pequeñas. En este tipo de figuras, a cada diferente radio del difractograma le corresponde un ángulo polar  $\theta$ , y a cada punto en la circunferencia un ángulo azimutal  $\phi$ .

Para este tipo de datos solamente es necesaria una normalización con respecto a la corriente de muestra, ya que el cálculo de la intensidad se hace restando el fondo al punto medido como máximo. Las curvas de modulación serán, pues, cortes azimutales (circunferencias en los difractogramas) o polares (diámetros en los difractogramas) (como se representan en la Figura 2.9).

### 2.3.7 Análisis de los datos

Una vez obtenidas las curvas de modulación, podemos optar por dos procedimientos

para analizar estos resultados. El primero consiste en aplicar los llamados métodos directos (*"Direct Methods"*) y el segundo es utilizar el método de prueba-error (*"Trial-and-Error Method"*). Generalmente, como veremos más adelante, se suelen utilizar en primer lugar los métodos directos, que sirven como punto de partida para los complicados cálculos teóricos finalmente necesarios.

La idea esencial de los métodos directos es la de poder analizar los datos de manera inmediata, es decir sin tener que recurrir a modelos teóricos previamente establecidos, ni a suposiciones de partida. Hoy día, una de las mayores dificultades con la que nos encontramos a la hora de realizar un experimento de difracción en el régimen de *backscattering*, es la complejidad de la interpretación de los datos. Al análisis previo se añade que los resultados no son directamente discutibles y hay que recurrir a complejos modelos matemáticos para comprenderlos. Esto en parte ha frenado el desarrollo de la técnica.

No obstante, desde hace algunos años, se viene trabajando en la idea de sustraer la información directamente de las curvas de modulación.

Hasta ahora ha habido diferentes proposiciones (holografía, transformada de Fourier, método de proyección), con sus ventajas e inconvenientes. Por ello, se puede decir que las ideas de partida se están clarificando y, lo que en un principio parecía una ardua y complicada tarea, estos métodos ayudan a simplificarla.

### 2.3.7.1 Método de prueba-error

El método de prueba-error consiste en simular teóricamente el espectro de difracción y compararlo con el experimental. Si la diferencia entre las dos curvas es suficientemente pequeña, se adopta el modelo que nos ha servido para el cálculo teórico. Si no, se varían los parámetros del modelo y se repite la operación. En todo este proceso la clave está en poder cuantificar correctamente la semejanza entre las dos curvas, y en definir los parámetros que debemos variar en nuestro modelo para ello se emplean los llamados factores de fiabilidad.

#### ✓ Factor de fiabilidad o R-factor

El factor de fiabilidad (*"Reliability-factor"* o *"R-factor"*) cuantifica la diferencia existente entre las dos curvas. A continuación, se citan los dos modelos aceptados por la comunidad científica.

#### ✓ R-factor de Pendry o $R_p$

Este  $R_p$  se utiliza comúnmente en LEED [27] y para la PhD se ha adaptado de manera que no diverja cuando tenemos intensidades iguales a cero. Se escribe como

$$R_p = \frac{\int (Y_{exp} - Y_{teo})^2 dE}{\int (Y_{exp}^2 - Y_{teo}^2) dE} \quad (2.7)$$

$$\text{Donde: } Y = \frac{L}{1 + V_0^2 \cdot L^2} \quad (2.8)$$

$$y \quad L = \frac{dI}{I \cdot dE} \quad (2.9)$$

donde  $I$  representa la intensidad,  $E$  la energía y  $V_0$  el potencial interno.

En este caso, el uso de las derivadas logarítmicas atribuye a cada máximo el mismo peso, suponiendo que todos contienen información estructural. Los inconvenientes de usar este  $R_p$  es que está diseñado para trabajar con curvas de LEED, es decir con una suma de Lorentzianas y no con una suma de armónicos; también, al utilizar las mencionadas derivadas, en vez de la intensidad, aumenta la sensibilidad al ruido estadístico.

#### ✓ R-factor de Michael o $R_m$

Este R-factor está más enfocado a las necesidades en PhD, consiste en la desviación cuadrática normalizada de las dos curvas, teórica y experimental, obtenidas. Matemáticamente se puede expresar como [28] [4].

$$R_m = \frac{\sum_{i=1}^m (\chi_{teo}^i - \chi_{exp}^i)^2}{\sum_{i=1}^m \left[ (\chi_{teo}^i)^2 + (\chi_{exp}^i)^2 \right]} \quad (2.10)$$

siendo  $\chi_{teo}$  la curva teórica y  $\chi_{exp}$  la experimental.

Esta forma de expresar el R-factor es muy similar a la usada por el grupo de Shirley [29]. En ambos casos  $R_p$  y  $R_m$ , los R-factors pueden tomar valores comprendidos entre 0 y 2; el 0 corresponde a una correlación total de las curvas, el 1 a una no-correlación y el 2 a una anti-correlación.

En el análisis se selecciona un número (generalmente menor que 10) de curvas que son las más representativas. Esta selección se hace teniendo en cuenta la geometría de emisión de manera que las modulaciones de la curva sean lo mayores posible. Usualmente esto ocurre cuando la posición es tal que el analizador, el emisor y el primer vecino están alineados. Es evidente que lo conveniente es definir un R-factor que describa la fiabilidad de un conjunto de curvas y no solo de una individualmente. En este caso, se puede generalizar la ecuación  $R_m$  para cuando se contabilizan  $n$  espectros en  $m$  diferentes direcciones de emisión como

$$R_m = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (\chi_{teo}^{ij} - \chi_{exp}^{ij})^2}{\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m \left[ (\chi_{teo}^{ij})^2 + (\chi_{exp}^{ij})^2 \right]} \quad (2.11)$$

Hay que señalar que este  $R_m$  tiene la misma forma que el de la ecuación (2.10), y por tanto se puede ver como si fuera el R-factor para una única curva compuesta de todos los espectros unidos uno tras otro.

### ✓ Minimización del R-factor

Habiendo definido el factor de fiabilidad, el problema ahora es encontrar los parámetros tanto estructurales como no estructurales que lo minimicen. La búsqueda de ese R-factor mínimo para un número de variables (superior a 10) no es trivial. No existe ninguna fórmula para realizar esta minimización, pero hay que tener siempre en cuenta una serie de puntos que detallamos a continuación.

En la búsqueda de los parámetros que minimicen el R-factor, hay que tener cuidado ya que se puede llegar a una estructura que nos dé un mínimo local y no global.

Es evidente que para estar seguros de que el punto encontrado es un mínimo absoluto, se debería simular, para todos los valores físicamente posibles, el espacio  $n$ -dimensional, siendo  $n$  el número de variables. En cuanto  $n$  es superior a 4, empieza a dilatarse el tiempo de cálculo. Se hace entonces necesario buscar algoritmos que permitan hallar los valores óptimos de una serie de parámetros, variando estos simultáneamente. Con este método se obtienen soluciones, pero sin la certeza de que estas sean las mejores (problema del R-factor mínimo local).

Para disminuir el riesgo de equivocación, en primer lugar se debe tomar información previa y en segundo, obtener unos valores de partida “fiabiles”, es decir, que sean una buena aproximación de los valores finales. Esto se consigue gracias a la bibliografía existente y/o a los métodos directos. Si no se tiene información alguna sobre el sistema y los métodos directos fueran inaplicables, entonces la tarea resultaría mucho más dificultosa. No obstante, se pueden emplear una serie de aproximaciones en los cálculos teóricos de manera que estos no sean tan largos.

Con algo de información de partida disponible, la metodología consiste en simular las curvas de modulación, sin aproximaciones drásticas (dispersión múltiple, ondas esféricas). En primer lugar se dividen las variables según su importancia, es decir según lo sensible que la técnica sea a ese parámetro. Conviene al mismo tiempo intentar determinar qué variables son independientes. La razón es que, inicialmente, los parámetros a los cuales la técnica es más sensible serán los que principalmente determinen la forma de la curva y, por tanto, los que contribuyan de manera más drástica a disminuir el valor del R-factor.

Así como en LEED la determinación errónea de parámetros correspondientes a capas inferiores del sustrato puede conducir a modelos finales completamente falsos, en difracción de fotoelectrones la influencia del entorno del emisor es considerable, y los parámetros correspondientes a primeros y segundos vecinos son los que determinarán principalmente el modelo final.

Generalmente los más importantes son los *parámetros estructurales* que relacionan el átomo o átomos emisores con respecto a sus primeros vecinos. Al variar cada uno de estos parámetros suelen aparecer zonas con máximos y mínimos en el R-factor. La sensibilidad de la medida viene determinada por la forma de esas curvas, y cuanto más abrupto sea el mínimo, menos error tendremos en ese parámetro. Si comenzamos la búsqueda con parámetros a los que la técnica no sea muy sensible, las regiones donde existen mínimos relativos de las variables más importantes no se localizarán correctamente, y no se podrán ver los valores que faciliten la estructura real. Una vez determinadas las posiciones de los emisores, se modificarán otros parámetros menos sensibles. Es frecuente que estos sean los parámetros relativos a la

relajación de las capas.

Hay que tener en cuenta que existe en la mayoría de los casos un acoplamiento entre las variables estructurales (esto no suele ocurrir entre las no estructurales o si ocurre es en menor medida), y por lo tanto, una vez que se ha encontrado un mínimo, se tienen que modificar los valores de las variables anteriormente halladas. Para estas modificaciones, sí que se deben emplear programas de minimización ya que al haberse variado un parámetro de menor importancia, es poco probable que la nueva posición no esté cerca del mínimo anterior. Se repite todo este procedimiento con el número de parámetros estructurales que uno tenga.

En cuanto a los *parámetros no estructurales*, no suelen estar correlacionados con los estructurales, así que se hace una búsqueda independiente del mínimo. Hay que tener en cuenta el orden de importancia de estos parámetros a la hora de modificarlos, ya que hay que seguir la misma estrategia que antes.

Recogiendo la definición dada en el apartado anterior del  $R_m$ , se puede decir que la posición del mínimo en el espacio de los parámetros que se han variado y el valor resultante del factor  $R_m$  estarán más influenciados por las oscilaciones más intensas (en los espectros experimentales), y por tanto las curvas con oscilaciones más pequeñas (en intensidad) tendrán menos peso. Se puede esperar que, si empleamos datos provenientes de diferentes geometrías de emisión, en combinación con la aplicación de la definición generalizada del R-factor [ecuación (2.11)], se reduzca el problema de la aparición de diferentes sitios coincidentes (mínimos locales) [6] y de esta forma, se puedan determinar las pequeñas relajaciones de la superficie.

Finalmente, una vez encontrada la estructura del sistema analizado, se realizarán los estudios finales consistente esencialmente en determinar los errores de los parámetros variados. La estimación de la precisión se realizó usando un método similar al descrito por Pendry [27], en el cual se determina la varianza como:

$$\text{var } R_{\min} \sim \sqrt{\frac{2}{N} R_{\min}} \quad (2.12)$$

donde  $R_{\min}$  es el valor mínimo del R-factor y  $N$  es el número de picos en la curva de modulación. En el caso de que la curva del R-factor sea parabólica cerca del mínimo, la desviación estándar del  $i$ -ésimo parámetro  $p_i$  viene dada por:

$$\sigma_i^2 = \frac{2\sqrt{\frac{2}{N} R_{\min}}}{\left( \frac{\partial^2 R}{\partial p_i^2} \right) \Big|_{p_{\min}}} \quad (2.13)$$

El error no es más que  $\pm \sigma$ .

## 2.4 FOTOEMISIÓN RESUELTA EN ÁNGULO

La variación angular en fotoemisión se conoce como *Fotoemisión Resuelta en Ángulo*



(ARPES: "Angle Resolved Photoemission Spectroscopy"), y será una de las técnicas empleada en los experimentos descritos en esta tesis.

La técnica de ARPES se esquematiza en la figura 2.10. Con esta técnica, se consigue que los fotoelectrones abandonen el cristal en direcciones preferenciales, es decir; con momentos característicos, y que sean detectados en la celda unidad del espacio de momentos. Con la fotoemisión resuelta en ángulo se obtiene el valor del momento del electrón de forma muy directa [30].

Dado que con ARPES podemos medir tanto la energía cinética  $E_{cin}$  como el momento de los electrones en un sólido, es posible establecer la relación  $E(\vec{k})$ , o *dispersión de bandas*, experimentalmente. De acuerdo con el *teorema de Bloch* [31], esta relación determina las bandas de energía que caracterizan las funciones de onda de los electrones deslocalizados en un medio periódico, es decir, en un medio cristalino. En particular, los electrones de valencia, que son los electrones con menor energía de ligadura y con una distribución de momentos en la banda de valencia, determinan muchas de las propiedades electrónicas y de transporte de los sólidos (por ejemplo, conductividad eléctrica, magnetismo, propiedades ópticas, etc) y es posible conocer estas propiedades a partir de la dispersión de bandas  $E(\vec{k})$ .

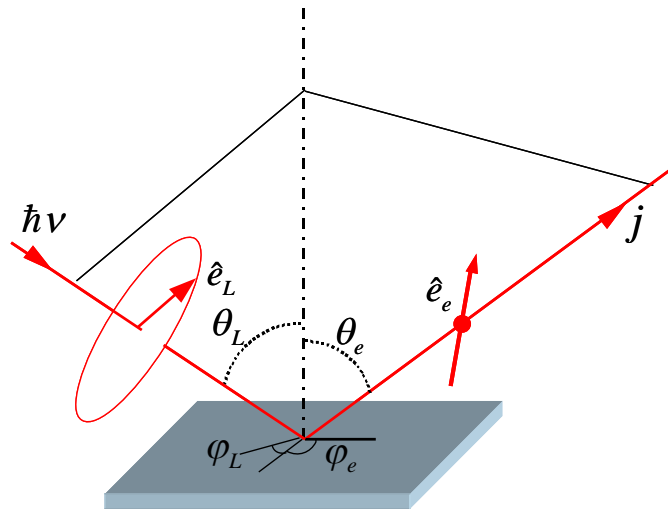


Figura 2.10. Disposición experimental para medir la dependencia angular de la fotoemisión. El eje  $z$  es perpendicular a las láminas del cristal y el plano  $z = 0$  está definido por la superficie cristalina. Con este sistema, medimos la curva de distribución de la energía (EDC) de los fotoelectrones recogidos en un pequeño ángulo sólido alrededor de una dirección determinada por un ángulo polar  $\theta_e$  respecto a la normal a la superficie y un ángulo azimutal  $\varphi_e$  respecto a alguna dirección definida por la superficie cristalina [32].

Hasta este momento, se han presentado las ventajas de obtener experimentalmente la dispersión de bandas de un sólido, la etapa siguiente consiste en conocer los pasos necesarios para llegar a deducir dicha dispersión.

Al medir la energía cinética de los electrones extraídos  $E_{cin}$ , podemos determinar la energía de enlace  $E_E$  de los electrones en el cristal, así, teniendo en cuenta la conservación de la Energía:

$$E_E = h\nu - E_{cin} - \Phi \quad (2.14)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente y  $\Phi$  la función trabajo característica del material.

La relación entre el diagrama de niveles energéticos y el de distribución en energía de los electrones fotoemitidos viene representado esquemáticamente en la figura 2.11. Se observa como un espectro de fotoemisión es un registro del número de electrones detectados en función de la energía, y consiste en una serie de picos situado en las  $E_{cin}$  correspondientes a las  $E_E$  de los electrones en el sólido. Es decir, un espectro de fotoemisión provee información sobre la distribución energética de los electrones en el material.

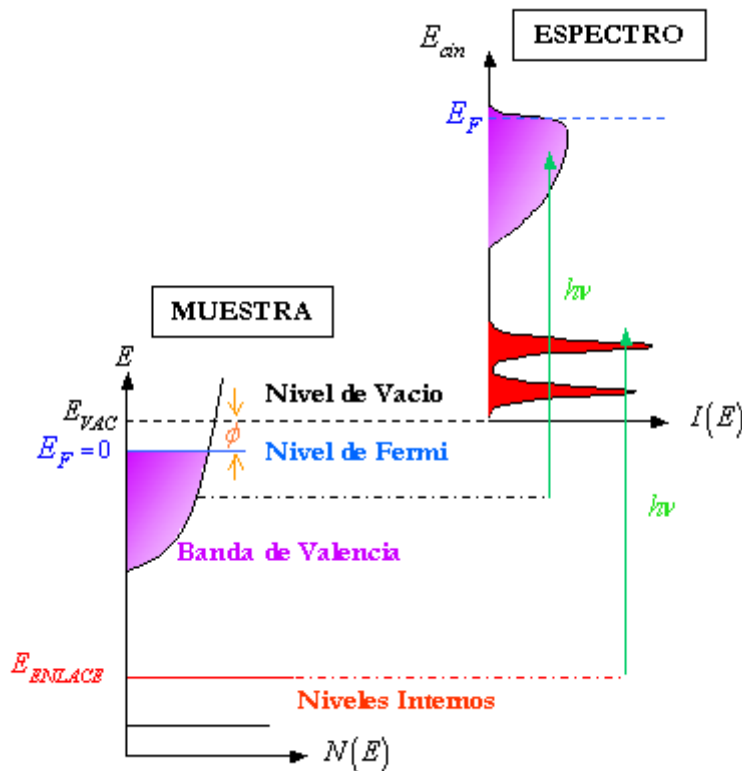


Figura 2.11. Esquema energético del proceso de fotoemisión.

Los fotones incidentes muestran un momento pequeño comparado con las dimensiones de la *zona de Brillouin* (ZB); por tanto, el momento del fotoelectrón en el vacío puede relacionarse de forma sencilla con el momento del estado inicial de la partícula dentro del sólido. El vector momento  $\vec{k}$  de una partícula se define en función de sus componentes según la fórmula  $\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}_{\perp}$ . La *componente del momento paralela a la superficie*  $\vec{k}_{\parallel}$  se conserva durante el proceso de fotoemisión debido a la periodicidad traslacional paralela a la superficie, excepto por un vector  $\vec{G}$  de la red recíproca; es decir:

$$\vec{k}_{\parallel}^{detector} = \vec{k}_{\parallel}^{muestra} + \vec{G} \quad (2.15)$$

$$\left| \vec{k}_{\parallel} \right| = \text{sen}\theta \frac{\sqrt{(2m_e E_{cin})}}{\hbar} \quad (2.16)$$

La expresión (2.16) nos da el valor exacto de la componente paralela del momento en el estado inicial en términos de los observables, y se suele reescribir agrupando las constantes para que el momento quede expresado en términos de angstroms ( $\text{\AA}^{-1}$ ) y la energía en electrón-voltios ( $eV$ ):

$$\left| \vec{k}_{\parallel} \right| = 0.512 \text{\AA}^{-1} \cdot \text{sen}\theta \sqrt{\left( E_{cin} / eV \right)} \quad (2.17)$$

En cambio, la *componente del momento perpendicular a la superficie*  $\vec{k}_{\perp}$ , no se conserva a causa de la terminación del sólido en la superficie y la consiguiente pérdida de periodicidad del cristal en la dirección perpendicular [33]. El fotoelectrón, en su escape a través de la barrera superficial, transfiere cierta cantidad de momento perpendicular al cristal. Esta transferencia de momento se pone de manifiesto como una refracción en la onda del electrón; esto complica el cálculo de la relación de dispersión  $E$  vs.  $\vec{k}$  dentro del material a partir de magnitudes medidas fuera de éste.

En situaciones especiales, el problema de la incertidumbre en  $\vec{k}_{\perp}$  puede eludirse, tal es el caso de sistemas bidimensionales, estados de superficie o compuestos laminares, en los que la estructura electrónica depende únicamente de la componente del vector de onda paralela a la superficie  $\vec{k}_{\parallel}$ ; es decir, en estos casos,  $E(\vec{k}) = E(\vec{k}_{\parallel})$ , ya que  $\vec{G} = 0$  y por tanto, será suficiente medir la dispersión de bandas y la superficie de Fermi a una energía de fotón determinada para tener estos sistemas caracterizados electrónicamente.

Para el resto de sistemas, es necesario utilizar aproximaciones teóricas para interpretar los resultados experimentales. El modelo teórico más exacto es el *modelo de un paso* [34, 35], pero la formulación de este modelo es muy compleja, y el modelo más utilizado es el llamado *modelo de tres pasos* [36, 37]. Este modelo fracciona el proceso de la fotoemisión en tres etapas diferentes, que son tratadas de forma individual utilizando una serie de aproximaciones. El modelo de tres pasos supone que los estados inicial y final del proceso de fotoemisión se definen como *funciones de Bloch* y que la intensidad de fotoemisión viene entonces determinada a partir del producto de las funciones de probabilidad de cada uno de estos pasos.

Las etapas del modelo son:

- ✓ Excitación Óptica del Electrón
- ✓ Desplazamiento del Electrón hasta la Superficie del Sólido
- ✓ Escape del Electrón al Vacío.

En el primero de los pasos, la perturbación viene descrita por el hamiltoniano de la ecuación (2.4); la intensidad fotoemitida puede calcularse a partir de una expresión proporcional a la probabilidad de transición dada por la ecuación (2.2), según la *teoría de*

*perturbaciones dependientes del tiempo*. Así, según la *aproximación instantánea*<sup>10</sup>, la intensidad de fotoemisión tiene la forma:

$$I_{PES} \propto \sum_{f,i} |M_{fi}|^2 A(\vec{k}, E) \quad (2.18)$$

donde  $M_{fi}$  es el elemento de matriz de transición definido en la ecuación (2.3) que influye en el proceso de fotoemisión y  $A(\vec{k}, E)$  es la función espectral de una partícula. Esta función espectral viene dada por la *parte imaginaria de la función de Green* de una partícula [33]

$$A(\vec{k}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\vec{k}, E) \quad (2.19)$$

Por lo tanto, a partir de las expresiones de  $I_{PES}$  y de  $A(\vec{k}, E)$ , se puede ver que el problema de calcular la intensidad obtenida en un experimento de fotoemisión se reduce a calcular la función de Green asociada. En sistemas de electrones donde su interacción sea despreciable, la función de Green vendrá dada por:

$$G_0(\vec{k}, E) = \frac{1}{E - E_0(\vec{k}) - i\eta} \quad (2.20)$$

y teniendo en cuenta la expresión del vector potencial:

$$A_0(\vec{k}, E) = \delta(E - E_0(\vec{k})) \quad (2.21)$$

es decir, la función espectral consiste simplemente en funciones delta de Dirac centradas en las energías  $E_0(\vec{k})$  como se ha representado en la figura 2.5. Pero, cuando las interacciones entre los electrones son apreciables, tendrán una cierta influencia en los estados inicial y final cuando el electrón es fotoemitido. Como consecuencia se producirá una re-normalización de las líneas espectrales y el pico de la función que aparecía centrado en la energía  $E_0$  sufre un desplazamiento hacia la energía de Fermi y al mismo tiempo un ensanchamiento.

---

<sup>10</sup> La aproximación instantánea asume que los orbitales que no participan en el proceso de fotoemisión no cambian durante el proceso, debido a que el paso del electrón desde el estado inicial al final es demasiado rápido para que dichos orbitales lo perciban.

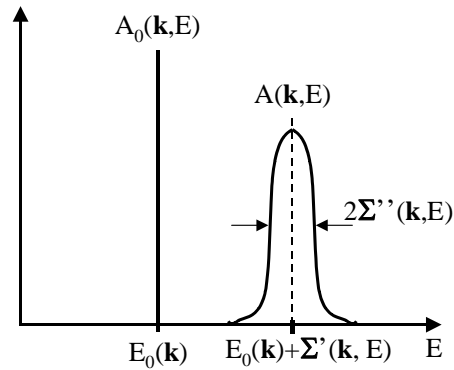


Figura 2.12. Función de densidad espectral en un sistema.

En el *modelo de un paso*, desarrollado por Pendry [35], el sólido se supone formado por un apilamiento de capas con un potencial “muffin-tin” que actúa como fuente de fotocorriente y posteriormente como dispersor.

Los estados inicial y final involucrados en el proceso de fotoemisión son el hueco originado en una banda ocupada y el fotoelectrón emitido que se acopla a una onda plana en el vacío. El estado inicial  $\Psi_i$  decae por un proceso Auger o procesos de dispersión. El estado final  $\Psi_f$  tiene una función de onda que está amortiguada exponencialmente en la dirección perpendicular a la superficie. Debido al pequeño recorrido libre medio sólo los electrones excitados próximos a la superficie son detectados. El tiempo de vida del hueco y del electrón en el estado final se incorporan a través de la parte imaginaria del operador auto energía  $\Sigma$ . La función de onda del estado final se calcula como una onda plana del electrón que se propaga por el sólido, siendo dispersado en el volumen.

El modelo de un paso es más realista y adecuado para describir el fenómeno de la fotoemisión que el modelo de tres pasos. Al no separar artificialmente los procesos de excitación, transporte y expulsión del fotoelectrón, incorpora la superficie del cristal de manera implícita. Esto origina que los cálculos teóricos basados en el modelo de un paso reproduzcan los datos experimentales de manera muy satisfactoria.

### 2.4.1 Medidas Empleando Luz Sincrotrón

La fusión de las posibilidades experimentales que ofrece la luz sincrotrón con la versatilidad de la técnica ARPES, permite caracterizar minuciosamente la estructura electrónica de los sólidos.

Existen diferentes configuraciones posibles en los experimentos de ARPES. Estas configuraciones se ajustan variando los parámetros implicados en los experimentos de fotoemisión, tales como la energía del fotón (dentro del rango del ultravioleta), la energía cinética de los electrones salientes, etc. En la literatura [33, 38, 39], se encuentran descripciones detalladas de las diferentes disposiciones experimentales: Curvas de Distribución en Energía (EDC), “Constant Initial State” (CIS), “Constant Final State” (CFS), Curva de Distribución de Momentos (MDC) y Superficie de Fermi. En los experimentos que se han llevado a cabo para la redacción de esta memoria, se han medido dispersión de bandas electrónicas y superficie de Fermi.

### 2.4.1.1 Medida de la Dispersión de Bandas con ARPES

Para medir una curva de distribución en energía (EDC), se mantiene constante la energía del fotón incidente y se mide la intensidad del fotoelectrón saliente en función de su energía cinética o de enlace para una geometría de detección constante. Si se registran estas curvas en serie, variando el ángulo de salida de los electrones, se puede medir un mapa de las bandas de energía a lo largo de una determinada dirección de la zona de Brillouin.

A continuación, se presenta el esquema del procedimiento utilizado para medir y representar la dispersión de bandas  $E(\vec{k})$  a lo largo de una dirección de simetría de un cristal de grafito.

Para medir la dispersión de bandas a lo largo de una zona de Brillouin [figura 2.13 (a)], se selecciona el ángulo azimutal de la muestra en estudio coincidente con la dirección de alta simetría que interese medir [figura 2.13 (b)], de modo que la dirección barrida por el analizador <sup>11</sup>( $\theta$ ) coincida con la dirección deseada. A continuación se sitúa el analizador en el ángulo  $\theta$  asociado al valor de  $\vec{k}$  inicial, y se mide un espectro de fotoemisión en el rango de energía cinética seleccionado [figura 2.13 (c)]. Repitiendo este espectro para las distintas posiciones en un rango de  $\theta$  obtendremos una dispersión de bandas [figura 2.13 (d)].

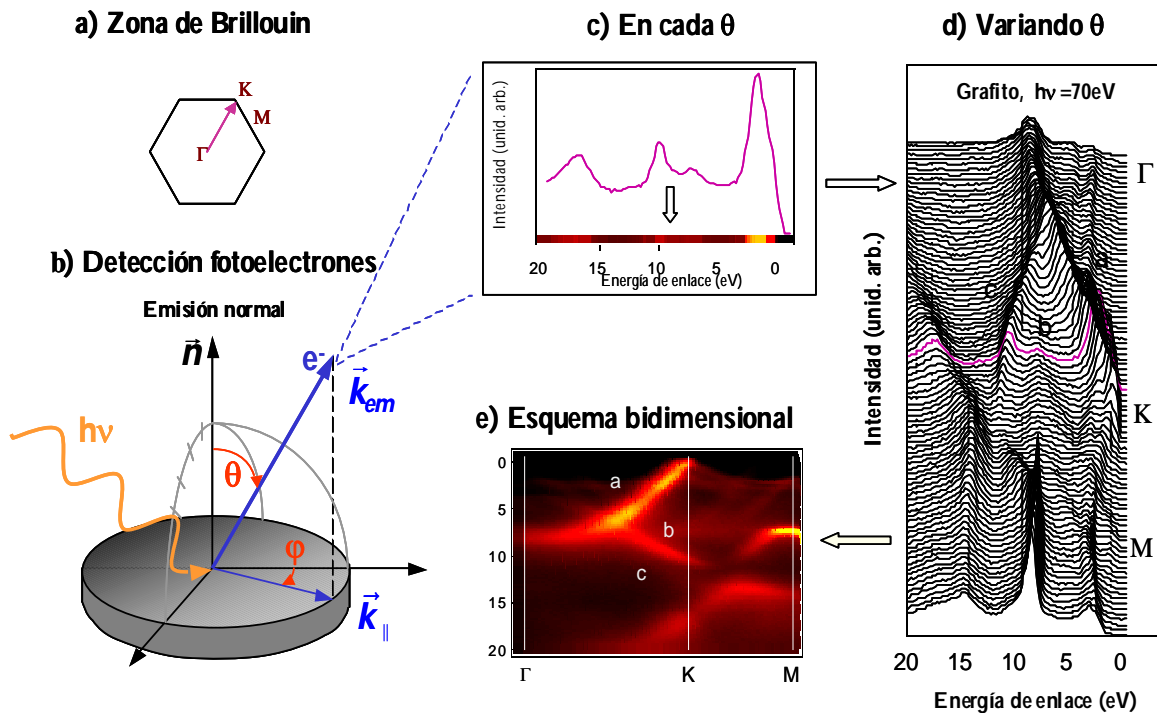


Figura 2.13. Esquema del sistema de medida y representación de la dispersión de bandas.

A veces, resulta más claro representar todos los espectros que forman la dispersión en

<sup>11</sup> En la dirección horizontal en el modo de detección par (la dirección de los electrones salientes está contenida en el plano normal a la superficie y al vector potencial de la luz) y en la dirección vertical en el modo de detección impar (la dirección de los electrones salientes es perpendicular al plano formado por la normal a la superficie, y el vector potencial de la luz) [40].

una escala de colores que indica la intensidad en cada punto. Entonces, al ordenar los espectros juntos y teniendo en cuenta la expresión (2.8), resulta una imagen bidimensional [figura 2.13 (e)], que nos da una imagen inmediata de la posición y la dispersión de las bandas. Este tipo de representación resulta útil para realizar comparaciones con cálculos teóricos de bandas.

#### 2.4.1.2 Medida de la Superficie de Fermi con ARPES

La *superficie de Fermi* de un material es la superficie equienergética en el espacio de vectores de onda  $\vec{k}$  correspondiente a la energía del nivel de Fermi <sup>12</sup>  $E_F$ . Representa un mapa de la distribución de electrones con energía  $E_F$  en el espacio recíproco. Para evaluar la superficie de Fermi con ARPES, se mide la evolución de las curvas de distribución en energía y se determinan los valores de  $\vec{k}$  en los que el pico cruza el nivel de Fermi.

En la figura 2.13, se muestra cómo el pico **a** cruza el nivel de Fermi, definido como  $E_E = 0$ , en el punto **K** del espacio recíproco, esta intensidad contribuirá a la superficie de Fermi. Si medimos las curvas de distribución en energía en todos los ángulos azimutales que componen el espacio recíproco, y se establece dónde cruzan el nivel de Fermi cada una de ellas, se obtendrá la superficie de Fermi del material.

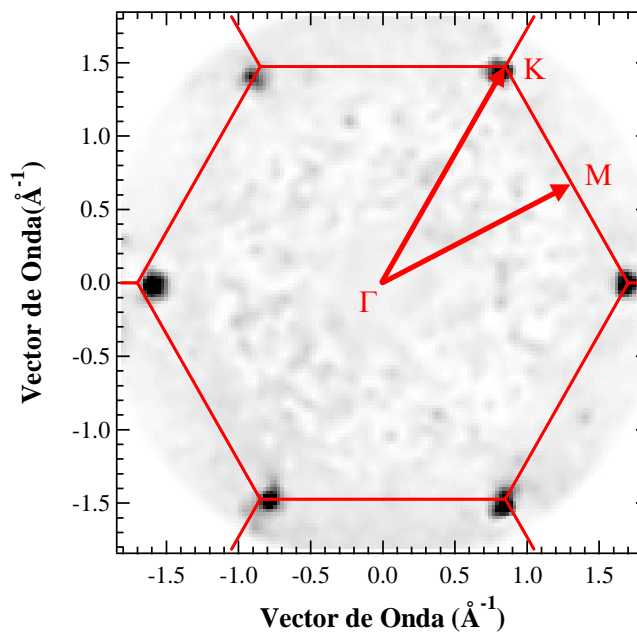


Figura 2.14. Superficie de Fermi del Grafito Monocristalino medida por ARPES.

En la figura 2.14. se muestra la superficie de Fermi de un monocristal de grafito, las EDCs se han representado en el espacio de  $\vec{k}$ . En el grafito, las bandas cortan el nivel de Fermi solamente en el punto **K** y por este motivo, sólo se aprecian seis puntos

<sup>12</sup> La Energía de Fermi es la energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico en el cero absoluto de temperatura ( $T = 0\text{K}$ ).

correspondientes a los seis máximos de intensidad en el punto K del espacio recíproco del grafito. Como veremos más adelante, éste no es el caso del grafito pirolítico altamente orientado<sup>13</sup>, en el que la superficie de Fermi se manifiesta como una circunferencia debido al desorden azimutal de la muestra.

En cuanto a la resolución alcanzada en el sistema experimental, las limitaciones vienen de la determinación de la energía cinética y del ángulo de salida de los fotoelectrones. Respecto a la energía cinética, la resolución puede variar entre  $12\text{ meV}$  y  $60\text{ meV}$ , dependiendo de las distintas condiciones de medida. El analizador tiene una aceptación angular de  $1^\circ$ .

#### 2.4.2 Elementos de Matriz: Efectos de la Polarización de la Luz y de la Simetría del Estado Inicial

La intensidad de la fotoemisión se formula como el producto de la función espectral de una partícula y de la matriz de transición, de acuerdo a la expresión (2.10). El elemento de matriz juega un papel importante como modulador de la intensidad de la corriente fotoelectrónica. De forma más específica, existirán disposiciones experimentales donde la intensidad de emisión será nula debido a que los elementos de matriz están sometidos a las reglas de selección y a los efectos de la polarización de la luz. A continuación, se expondrán los efectos procedentes de la polarización de la luz incidente y de la simetría de los estados iniciales en el límite no relativista.

Las primeras reglas de selección a tener en cuenta, dentro de la aproximación dipolar, para la radiación linealmente polarizada es que el momento angular debe cumplir:  $\Delta l = \pm 1$  y  $\Delta m_l = 0$  [41]. Estas reglas, reducen el número de transiciones posibles y junto a ellas, existen otras, que dependen bien del vector potencial, de la dirección de polarización o de la simetría del estado inicial.

#### 2.4.3 Dependencia de la Polarización de la Luz

Los mayores avances en el desarrollo de los experimentos de fotoemisión se llevaron a cabo empleando la radiación sincrotrón como fuente de luz, los efectos de la polarización del vector potencial de la luz se vuelven muy importantes. La radiación sincrotrón es altamente polarizada, llegando a volverse lineal en el plano de la órbita de las partículas que la generan. El vector polarización puede cambiar su orientación respecto a la dirección normal a la superficie de la muestra, lo cual permitirá extraer información acerca del carácter de los fotoelectrones. Pueden considerarse dos situaciones extremas, de acuerdo al ángulo relativo que forman el vector potencial  $\vec{A}$  y el vector momento  $\vec{p}$  en la ecuación (2.5), se trata de la polarización  $p$  y de la polarización  $s$ .

---

<sup>13</sup> HOPG: High Oriented Pyrolytic Graphite



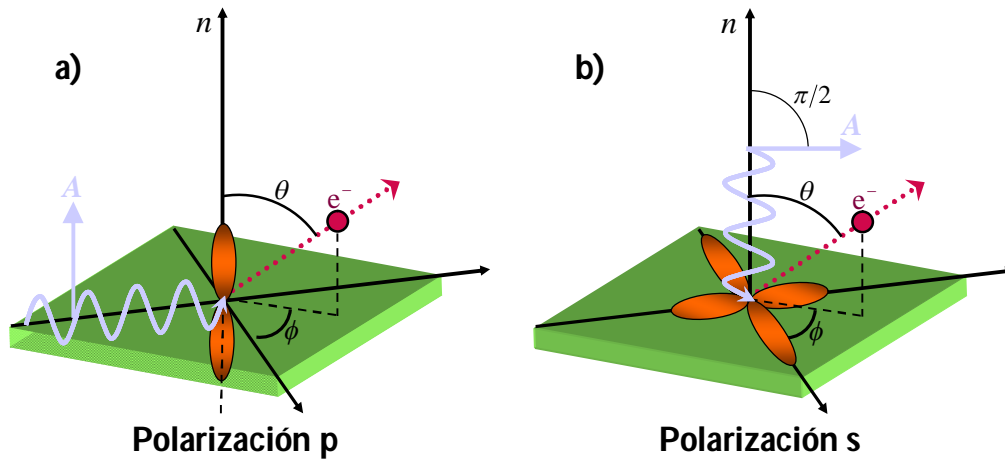


Figura 2.15. Esquema del proceso de fotoemisión donde aparece representada la radiación en polarización p (a) y en polarización s (b).

✓ *Polarización p*

El vector potencial de la luz  $\vec{A}$  y la normal a la superficie de la muestra son paralelos y solamente aquellos orbitales que son paralelos a la normal a la superficie serán excitados (ver figura 2.15.a).

✓ *Polarización s*

En esta disposición, el vector potencial de la luz  $\vec{A}$  es perpendicular a la normal a la superficie de la muestra; por tanto de acuerdo a la ecuación (2.5) solamente aquellos orbitales con geometría plana (es decir, perpendiculares a la normal a la superficie) serán excitados por la radiación electromagnética (ver figura 2.15.b.).

#### 2.4.4 Dependencia de la Simetría del Estado Inicial

En cuanto a la simetría del estado inicial de los electrones. Cuando un fotón incide en una muestra, arrancando electrones por efecto fotoeléctrico, la intensidad de los electrones foto-emitidos es proporcional a la función espectral  $A(\vec{k}, E)$  modulada por el elemento matriz  $M_{fi}$ . Si se analiza el efecto que tiene  $M_{fi}$  en los espectros de fotoemisión, como  $|M_{fi}|^2$  es un observable, no varía con las operaciones de simetría. Así, sólo contribuirán al proceso de fotoemisión las combinaciones de  $|\Psi_f\rangle$ ,  $|\Psi_i\rangle$  y  $\vec{A}$  que dejen invariable  $|M_{fi}|^2$ .

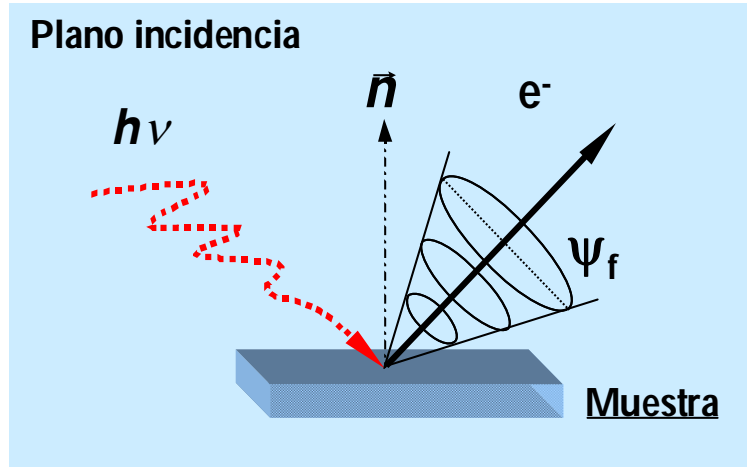


Figura 2.16. Proceso de fotoemisión donde se ha representado el estado final como una onda plana con frentes esféricos.

Aproximamos el estado final  $|\Psi_f\rangle$  a una onda plana con frente esférico, como se muestra en la figura 2.16., por lo que  $|\Psi_f\rangle$  puede considerarse simétrico respecto al *plano de emisión* formado por la normal a la superficie de la muestra y la dirección de salida del electrón detectado. Es decir, podemos considerar al estado final  $|\Psi_f\rangle$  par respecto a dicho plano.

Entonces la no variación de  $|M_{fi}|^2$  dependerá de la paridad del estado inicial  $|\Psi_i\rangle$  y del operador  $\vec{A} \cdot \vec{p}$ . Existen dos casos, según el ángulo relativo entre el vector  $\vec{A}$  y el plano de incidencia. Y como  $\vec{p}\Psi = -i\hbar\nabla$ , donde  $\nabla$  es el operador gradiente, entonces la simetría de  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  será equivalente a la de  $\vec{A}\nabla$ :

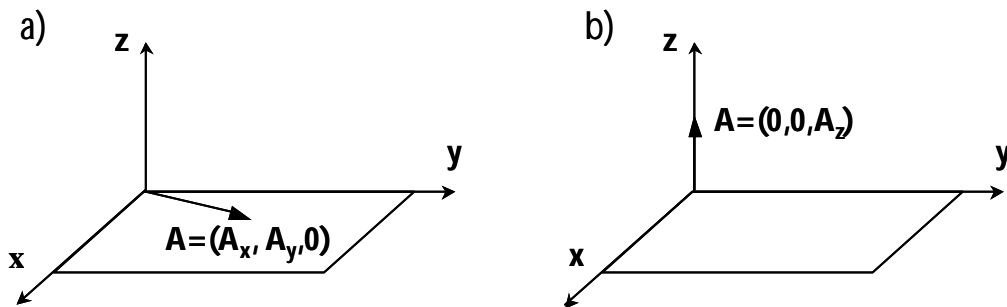


Figura 2.17: Distintas geometrías según el ángulo relativo entre el vector  $\vec{A}$  y el plano de emisión

✓  $\vec{A}$  **paralelo** al plano de emisión

$$\vec{A} = A_x U_x + A_y U_y \Rightarrow \vec{A}\nabla(x, y, z) = A_x (\partial/\partial x) + A_y (\partial/\partial y)$$

$$\vec{A}\nabla(x, y, -z) = A_x (\partial/\partial x) + A_y (\partial/\partial y) = \vec{A}\nabla(x, y, z)$$

Como  $\vec{A}\nabla(x, y, -z) = \vec{A}\nabla(x, y, z)$ , entonces  $\vec{A}\nabla$  es par en esta geometría, con lo que:

$$\begin{array}{l} \Psi_f \rightarrow \text{par} \\ \vec{A}\nabla \rightarrow \text{par} \end{array} \quad M_{fi} \alpha \langle \Psi_f | \vec{A}\nabla | \Psi_i \rangle \Rightarrow \Psi_i \text{ Par}$$

✓  $\vec{A}$  **perpendicular** al plano de emisión

$$\begin{aligned} \vec{A} &= A_z U_z \Rightarrow \vec{A}\nabla(x, y, z) = A_z (\partial/\partial z) \\ \vec{A}\nabla(x, y, -z) &= -A_z (\partial/\partial z) = -\vec{A}\nabla(x, y, z) \end{aligned}$$

Como  $\vec{A}\nabla(x, y, -z) = -\vec{A}\nabla(x, y, z)$ , entonces  $\vec{A}\nabla$  es impar en esta geometría, con lo que:

$$\begin{array}{l} \Psi_f \rightarrow \text{par} \\ \vec{A}\nabla \rightarrow \text{impar} \end{array} \quad M_{fi} \alpha \langle \Psi_f | \vec{A}\nabla | \Psi_i \rangle \Rightarrow \Psi_i \text{ Impar}$$

Así, las condiciones para obtener **intensidad de fotoemisión no nula** cuando el plano de incidencia coincide con un plano de simetría especular de la muestra en estudio son las siguientes:

✓  $\vec{A}$  **paralelo** al plano  $\Rightarrow |\Psi_i\rangle$  par

Si  $\vec{A}$  está contenido en el plano de emisión, el operador dipolar es par con respecto a dicho plano. En consecuencia, el elemento matriz será no nulo sólo para estados iniciales pares con respecto al plano de emisión.

✓  $\vec{A}$  **perpendicular** al plano  $\Rightarrow |\Psi_i\rangle$  impar

Si  $\vec{A}$  es perpendicular al plano de emisión, el operador dipolar es impar con respecto a ese plano y por tanto cambia la paridad del estado al que se le aplica con respecto a la superficie. En este caso sólo se detectarán estados iniciales impares con respecto al plano de emisión.

En el caso de las medidas realizadas para obtener los resultados aquí presentados y debido a la especial estructura laminar del grafito, el vector de polarización se mantiene siempre paralelo al plano (001), es decir, a la superficie especular de la muestra, cumpliéndose así la condición para obtener intensidad no nula en el proceso de fotoemisión.

## 2.5 TÉCNICAS DE ANÁLISIS COMPLEMENTARIAS

Dejando a un lado las técnicas principales de este trabajo, es decir, la difracción de fotoelectrones y la fotoemisión resuelta en ángulo; en esta memoria se han utilizado otras técnicas complementarias que se describen a continuación:

### 2.5.1 Medida de Propiedades de Transporte: Resistividad Eléctrica

La resistividad y la conductividad son propiedades fundamentales de los materiales, tanto a nivel de la investigación científica como en la industria. La resistividad puede afectar a la resistencia en serie, al voltaje umbral, a la capacidad de los aparatos eléctricos así como a otros parámetros. Medir la resistividad de un material es una de las pruebas más comunes en electricidad, al igual que determinar el tipo de conductividad (o el signo de los portadores mayoritarios)[42].

A continuación se describirá el procedimiento empleado, considerando que en todas las muestras expuestas en esta tesis se caracterizaron sus propiedades de resistividad. El método que se utilizó es el llamado *"four-point probe"* (traduciendo literalmente al español significa "prueba de las cuatro puntas"). Es el método más común para medir la resistividad. Dos de las cuatro puntas se utilizan como fuente de corriente y las otras dos se utilizan para medir el voltaje (figura 2.18.). Utilizando cuatro puntas eliminamos errores de medida debidos a la resistencia del aparato, la resistencia distribuida bajo cada punta y la resistencia de contacto entre las puntas metálicas y el material que medimos. Esta técnica implica cuatro puntas equiespaciadas en contacto con el material de resistencia desconocida y generalmente el dispositivo de medida está situado en el centro del material.

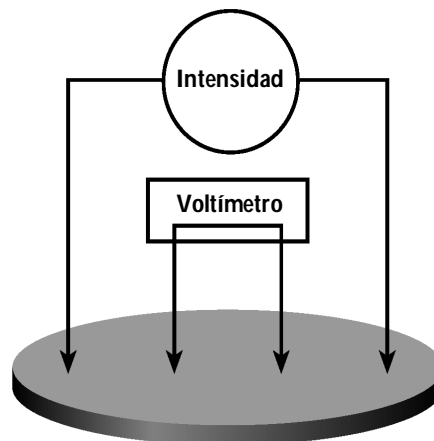


Figura 2.18. Dispositivo de cuatro puntas para medir la Resistividad

Las dos puntas exteriores suministran corriente al material, mientras que las dos interiores registran la caída de voltaje a través de la muestra. La resistividad volumétrica se calcula con la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \times d \times k \quad (2.22)$$

donde  $\rho$  es la resistividad de volumen ( $\Omega \cdot \text{cm}$ );  $V$  es el voltaje medido (voltios),  $I$  es la corriente aplicada (amperios),  $d$  es el grosor de la muestra ( $\text{cm}$ ) y  $k$  es un factor de corrección basado en las dimensiones y espaciados tanto en el material a medir como en el instrumento de medida.

Para medir correctamente la resistividad, es necesario tener en cuenta fuentes potenciales de error, especialmente para materiales muy resistivos.

- ✓ *Interferencias Electrostáticas:* tienen lugar cuando un objeto cargado se sitúa cerca de uno no cargado. Generalmente sus efectos no son perceptibles porque la carga se disipa rápidamente en materiales de resistencia baja. Los materiales muy resistivos, en cambio, no pierden la carga tan fácilmente y esto resulta en una posible inestabilidad en las medidas. Un escudo electrostático hecho de un material conductor y conectado a tierra que encierre el sistema puede minimizar los efectos de estos campos.
- ✓ *Fuga de Corriente:* se debe a la resistencia generada por el aislamiento eléctrico de cables y sistemas de medida.
- ✓ *Luz:* las corrientes ejercidas por efectos fotoconductivos puede degradar las medidas. Lo mejor es situar la muestra en una cámara oscura.
- ✓ *Temperatura:* voltajes termoelectrónicos pueden afectar a la precisión de la medida. Si la temperatura de la muestra no es constante pueden aparecer gradientes de temperatura, o bien producidos por el calentamiento de la muestra a causa de la fuente de corriente. Incluso fluctuaciones de temperatura en el laboratorio pueden afectar a las medidas. En estos casos es necesario utilizar factores de corrección.

### 2.5.2 Medida de Propiedades Magnéticas: Curvas de Histéresis de Magnetización

Existen numerosos métodos para medir las propiedades magnéticas de los materiales. De forma general se dividen en dos categorías: las técnicas que dependen de la inducción magnética utilizando bobinas que generan un campo eléctrico, y las que miden los cambios que producen los campos magnéticos aplicados en alguna propiedad del material [43].

Además, existen métodos que operan de manera diferente. Dentro de éstos, se incluye un instrumento llamado SQUID<sup>14</sup>, que fue el utilizado para medir las curvas de histéresis de magnetización de grafito que se describen en el capítulo V. A continuación, se detalla qué es y cómo funciona dicho instrumento.

Los SQUIDS son detectores de flujo magnético ultrasensibles con aproximadamente una resolución de  $10^{-14}$  Teslas ( $=10^{-10}$  Gauss). Son muy versátiles y capaces de medir cualquier cantidad física que pueda ser convertida a flujo; por ejemplo, campo magnético, gradiente de campo magnético, corriente, voltaje, y susceptibilidad magnética. Como resultado, sus aplicaciones abarcan un amplio rango; desde la detección de pequeños campos magnéticos producidos por el cerebro humano hasta la observación del ruido de espín en un conjunto de núcleos magnéticos. [44]

---

<sup>14</sup> El acrónimo SQUID procede del inglés “**Superconducting Quantum Interference Device**”. Podemos traducirlo de forma aproximada como “Instrumento Superconductor de Interferencia Cuántica”.

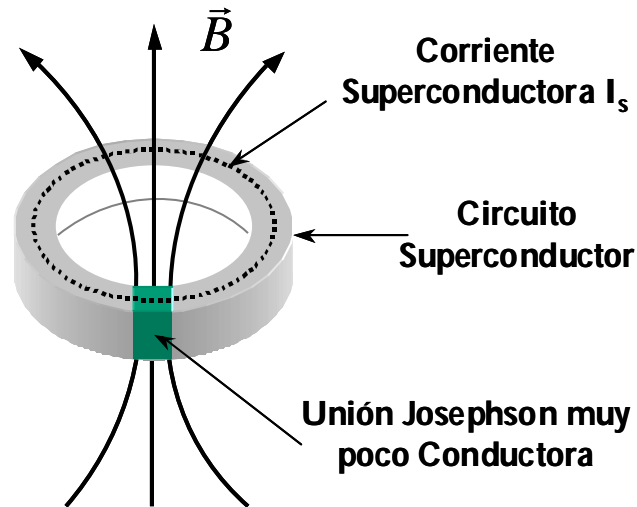
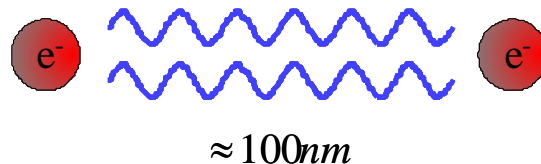


Figura 2.19. Representación Esquemática de un SQUID. El campo magnético a cuantificar es el que atraviesa el circuito superconductor.

En esencia, se trata de un anillo superconductor interrumpido por una o dos *uniones Josephson*. Estas uniones son pequeñas capas de material aislante. El flujo que atraviesa el anillo está cuantizado desde el momento en que se vuelve superconductor. La unión Josephson permite el paso del flujo encerrado en el anillo en forma de pares de Cooper por medio de efecto túnel cuántico, manteniendo en todo momento coherencia de fase.

### ***Par de Cooper de Electrones***



### ***Interacción mediante Fonones de la Red***

Figura 2.20. Par de Cooper: los electrones actúan en "parejas"; se unen y mantienen unidos por medio de vibraciones de la red o fonones. Los fonones son los cuantos de energía de vibración de la red cristalina.

El valor de la supercorriente queda limitado a menos de  $10^{-5} A$  al atravesar el material aislante, esto permite que el flujo magnético atravesase el anillo. La supercorriente intenta oponerse a la entrada de flujo magnético, pero al estar limitada por la unión Josephson, no es capaz de lograrlo y se convierte en una función periódica del flujo magnético que atraviesa el anillo.

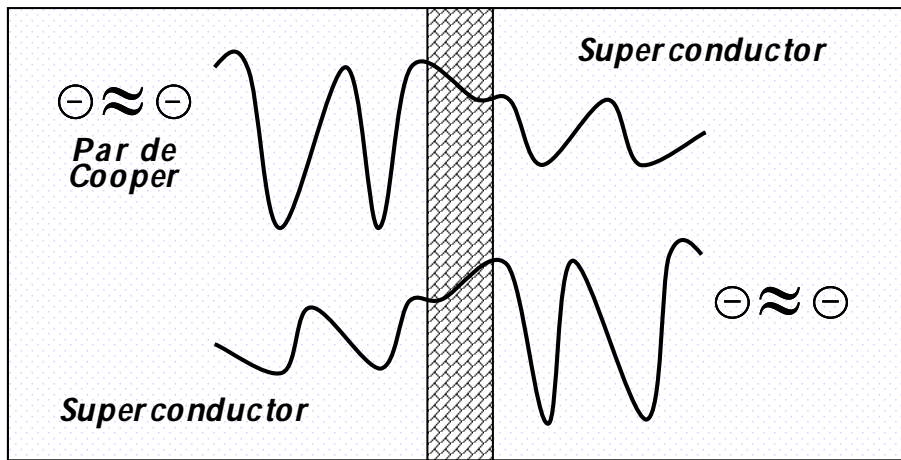


Figura 2.21. Los pares de Cooper están representados por una función de onda exponencial similar a la de los electrones libres. Dichos pares, mantienen continuamente coherencia de fase, aunque se produce una diferencia de fase cuando atraviesan la unión Josephson.

El flujo cambia en cantidades discretas llamadas cuantos de flujo  $\Phi_0$  ( $\Phi_0 = h/2e \approx 2.067 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$ ). Este cambio transforma el voltaje que se mide, así, se pueden medir cambios en el flujo cuántico del anillo. La relación entre la densidad de flujo en el anillo y la debida al campo magnético aplicado es:

$$\Phi = \Phi_a + L \cdot I_S \quad (2.23)$$

donde  $\Phi$  es la densidad de flujo del anillo,  $\Phi_a$  es el flujo debido al campo aplicado,  $L$  es la inductancia del anillo e  $I_S$  es la supercorriente que circula por el anillo y que produce un flujo  $\Phi_S = L \cdot I_S$ .

De este modo se midieron los resultados de magnetización  $\vec{M}$  en función del campo magnético aplicado  $\vec{H}$  que figuran en esta tesis. Existen una serie de materiales metálicos (hierro, níquel, cobalto y manganeso) que "tienen memoria magnética" debido a la forma que presenta su curva de magnetización. Esto significa que cuando eliminamos el campo magnético externo  $\vec{H}$ , el material continúa imantado; es decir, los momentos magnéticos microscópicos (que se habían orientado en paralelo al campo magnético aplicado) no pierden instantáneamente su orientación. Las curvas de magnetización vs. campo aplicado en materiales ferromagnéticos poseen la propiedad de la histéresis (figura 2.22).

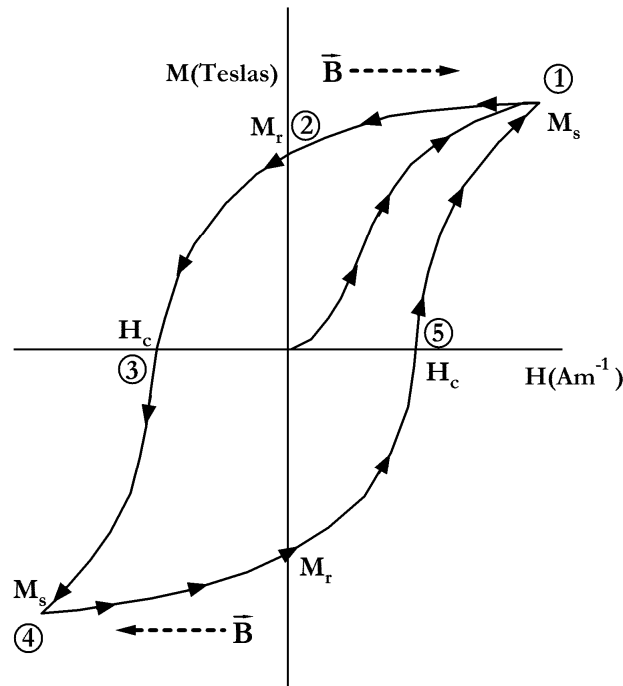


Figura 2.22. Curva de histéresis de magnetización típica de un material ferromagnético.

Cuando se aplica un campo magnético sobre un material ferromagnético, desde cero en una dirección determinada, sigue una curva de magnetización no lineal hasta llegar a la alineación de todos los dominios magnéticos. En ese momento el material alcanza su *magnetización máxima o de saturación* (punto 1, figura 2.22.). Pero estos materiales, no vuelven a su estado no magnetizado ( $M=0$ ) cuando el campo magnético desaparece, sino que retienen un grado considerable de magnetización, la llamada *magnetización remanente* (punto 2, figura 2.22.). Para conseguir que el material recupere su estado inicial no magnetizado es necesario emplear un campo magnético de sentido contrario al aplicado inicialmente, es lo que se conoce como *campo coercitivo* (punto 3, figura 2.22.). Si continua aumentando la magnitud del campo magnético aplicado en sentido opuesto al inicial, alcanzamos de nuevo la saturación pero en sentido opuesto al inicial (punto 4, figura 2.22.). Es decir, es cuando se aplica un campo magnético alternante sobre el material cuando la magnetización traza un lazo ("loop") y se obtiene una *curva de histéresis*.

Normalmente el grafito es un material paramagnético, pero como se describirá más adelante en algunas muestras objeto de estudio en esta memoria, se observa un comportamiento magnético atípico: presentan curvas de histéresis de magnetización ferromagnéticas e incluso similares a las de superconductores de alta temperatura tras ser sometidas a un tratamiento térmico.

### 2.5.3 Medidas de Difracción de Rayos X: "Rocking Curves"

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que permite investigar distancias en redes cristalinas, y determinar la calidad de los materiales. La difracción tiene lugar cuando los rayos X interfieren constructivamente debido al espaciado regular del cristal.



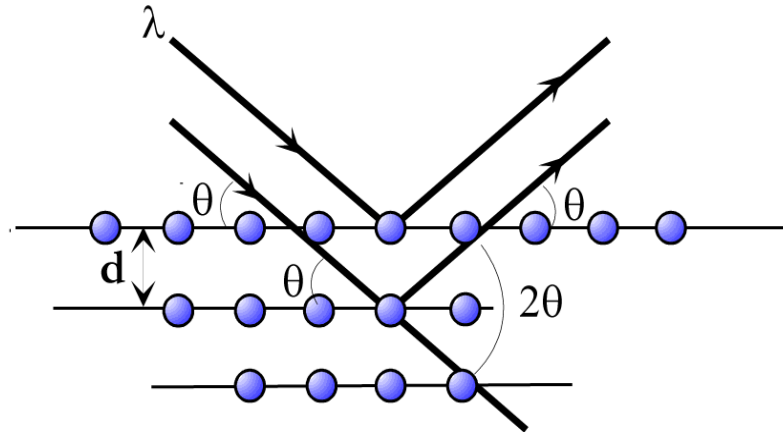


Figura 2.23. Representación esquemática de la ley de Bragg: rayos X de longitud de onda  $\lambda$  inciden sobre una muestra cristalina con una distancia entre planos  $d$  y con un ángulo de incidencia  $\theta$ .

Esta interferencia constructiva, según vemos en la figura 2.23. se produce cuando se cumple la Ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.24)$$

En la fórmula,  $n$  es un entero que representa el orden de difracción;  $d$  es la distancia entre los planos del cristal y  $\theta$  es el ángulo que forma el haz de rayos X con los planos del cristal.

Existen diversas disposiciones experimentales para realizar medidas de difracción de rayos X. En particular, el análisis de superficies de semiconductores, se realiza mediante difracción de rayos X de monocristal o doble cristal. El sistema experimental que aparece representado en la figura 2.24 consiste en un cristal fijo  $M$ , que debe ser lo más perfecto posible, y que se dispone de forma que refleje la radiación  $K_{\alpha}$  en la dirección del cristal que vamos a examinar [45].

Entonces el cristal  $C$  es rotado ("rocked") alrededor del ángulo de Bragg  $\theta_B$ , mientras el haz reflejado se cuantifica por medio de un medidor fijo con una ranura ancha. La curva resultante (intensidad  $I$  vs.  $\theta$ ) es la "Rocking Curve" (RC) (figura 2.25.) y el instrumento de medida es un difractómetro de doble cristal

El difractómetro fue muy utilizado en los primeros tiempos de la difracción de rayos X para comparar anchura y altura de la RC en los cristales reales con los valores teóricos de un cristal perfecto. La teoría predecía una anchura del orden de 10 segundos ( $0.003^{\circ}$ ) en cristales perfectos, y en algunos cristales se encontró que su FWHM<sup>15</sup> se aproximaba a este valor. En la práctica, se encuentra que la mayoría de los cristales exhiben una anchura entre 10 y 100 veces mayores.

<sup>15</sup> FWHM: Acrónimo tomado del inglés cuyo significado es: "full width at half maximum"

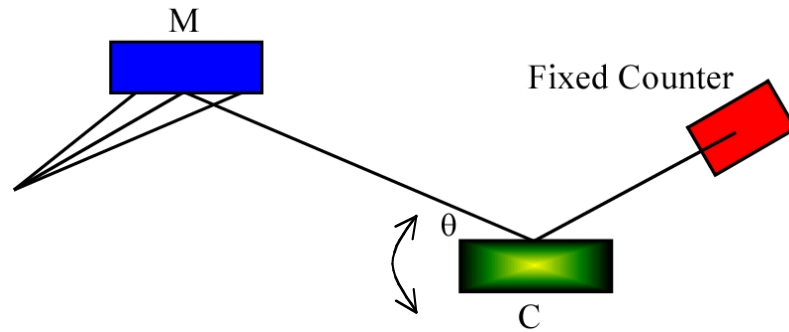


Figura 2.24. Difractómetro de doble cristal: Esquema Experimental.

La anchura a media altura (FWHM) de la RC es una medida directa del alcance de la orientación presente en el área irradiada del cristal, porque cada bloque (sub-grano) de un mosaico cristalino se pone sucesivamente en posición de reflexión según va rotando el cristal. Nótese que las tensiones uniformes de la red no se manifiestan; es decir, la tensión altera el espaciado  $d$ , lo cual altera los valores  $2\theta$ ; la ranura receptora del contador es lo suficientemente ancha para dar entrada a todos los rayos difractados, existan o no variaciones en  $2\theta$  (Figura 2.24).

Existe un tipo de imperfección cristalina conocida como estructura en mosaico ("*mosaic structure*") [46]. Un cristal con estructura en mosaico no tiene sus átomos ordenados en una red perfectamente regular que se extiende de un lado al otro del cristal; en su lugar, la red se divide en un cierto número de pequeños bloques, cada uno ligeramente desorientado respecto al otro. El tamaño de estos bloques es del orden de 1000 Å. La poseen todos los cristales reales en mayor o menor grado, y ejerce un gran efecto en el fenómeno de la difracción. Se acepta que cada uno de los bloques es un cristal perfecto de un tamaño determinado y están separados por un cambio abrupto de la orientación.

El ángulo máximo de desorientación entre ellos varía desde un valor muy pequeño hasta un grado, dependiendo del cristal. Los diferentes bloques difractan de forma independiente. Si ese ángulo es  $\varepsilon$ , entonces la difracción de un haz paralelo monocromático de un monocristal ("*single crystal*") tendrá lugar no solamente a un ángulo de incidencia  $\theta_B$ , sino a todos los ángulos entre  $\theta_B$  y  $\theta_B + \varepsilon$ .

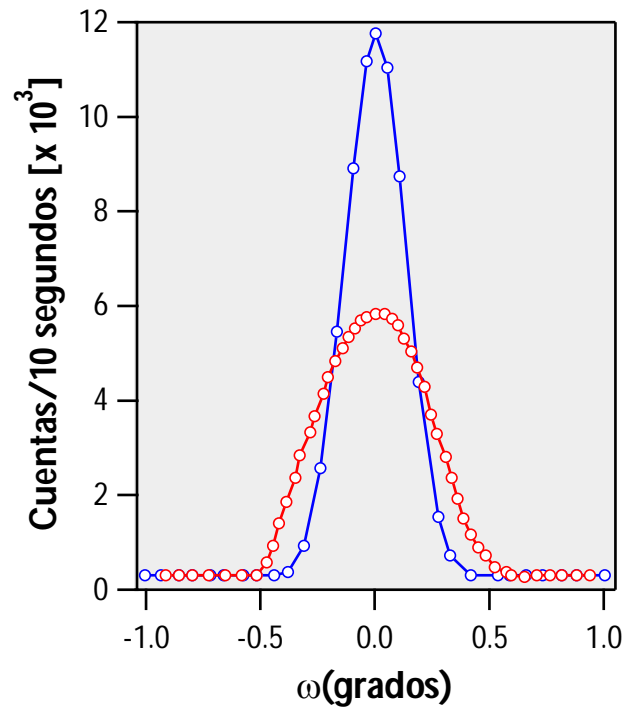


Figura 2.25. "Rocking Curves" con diferente anchura a media altura.

Otro efecto que provoca la estructura en mosaico es el aumento de la intensidad integrada del haz reflejado en relación con la calculada teóricamente para un cristal perfecto ideal.

La noción "*mosaic crystal*" existe desde los comienzos de la difracción de rayos X y depende mucho de evidencias indirectas, tanto teóricas como experimentales. En los años 60, el microscopio electrónico proporcionó evidencias directas. Se demostró que los cristales reales, tanto un monocristal como un grano cristalino individual de un agregado policristalino, tienen una sub-estructura definida por las dislocaciones presentes. La densidad de estas dislocaciones no es uniforme; tienden a agruparse en paredes, bordes de sub-granos, rodeando pequeños volúmenes que tienen una baja densidad de dislocaciones (sub-granos o celdas).

## 2.6 BIBLIOGRAFÍA

1. Asensio, M. C., Ashwin, M. J., Kilcoyne, A. L. D., Woodruff, D. P., Robinson, A. W., Lindner, T., Somers, J. S., Ricken, D. E. and Bradshaw, A. M., Surface Science, 1990. **236**.1
2. Asensio, M. C., Woodruff, D. P., Robinson, A. W., Schindler, K. M., Gardner, P., Ricken, D., Bradshaw, A. M., Conesa, J. C. and González-Elípe, A. R., Chemical Physical Letters, 1992. **192**.259
3. Davis, R., Hu, X. M., Woodruff, D. P., Weiss, K. U., Dippel, R., Schindler, K. M., Hofmann, P., Fritzsche, V. and Bradshaw, A. M., Surface Science, 1994. **307-309**.632
4. Dippel, R., Weiss, K. U., Schindler, K. M., Gardner, P., Fritzsche, V., Bradshaw, A. M., Asensio, M. C., Hu, X. M., Woodruff, D. P. and González-Elípe, A. R., Chem. Phys. Lett., 1992. **199**.625
5. Dippel, R., Woodruff, D. P., Hu, X. M., Asensio, M. C., Robinson, A. W., Schindler, K. M., Weiss, K. U., Gardner, P. and Bradshaw, A. M., Physical Review Letters, 1992. **68**.1543
6. Dippel, R., Woodruff, D. P., Hu, X. M., Asensio, M. C., Robinson, A. W., Schindler, K. M., Weiss, K. U., Gardner, P. and Bradshaw, A. M., Surface Science, 1993. **287-288**.465
7. Hofmann, P., Schindler, K. M., Bao, S., Bradshaw, A. M. and Woodruff, D. P., Nature, 1994. **368**.131
8. Liebsch, A., Physical Review Letters, 1974. **32**.1203
9. Woodruff, D. P., Norman, D., Holland, B.W., Smith, N. V., Farrell, H.H., Traum, M.M., Physical Review Letters, 1978. **41**: p. 1139.
10. Hertz, H. R., *Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung*. Annalen der Physik und Chemie, 1887. **31**: p. 983-1000
11. Hallwachs, W., *Über den Einfluß des Lichtes auf electrostatisch geladenade Körper*. Annalen der Physik und Chemie, 1888. **33**: p. 301-12
12. Einstein, A., *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik und Chemie, 1905. **17**: p. 132-138
13. Kono, S., Fadley, C. S., Hall, N. F. T. and Hussain, Z., Physical Review Letters, 1978. **41**.117
14. Lee, P. A., Physical Review B, 1976. **13**.5261
15. Sagurton, M., Bullock, E. L., Saiki, R., Kaduwela, A. P., Brundle, C. R., Fadley, C. S. and Rehr, J. J., Physical Review B, 1986. **33**.2207
16. Fadley, C. S., Physica Scripta, 1987. **T17**.39
17. Tong, Y., Chen, Y., Li, H. , Wei, C.M. , *Forward Focusing Photoelectron Diffraction –A New Structural Tool for Surfaces and Interfaces*. Surface Physics1992, Philadelphia: Gordon and Breach Science Publishers.
18. Poon, H. C., Tong, S. Y. , *Focusing and diffraction effects in angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B, 1984. **30**: p. 6211

19. Bailey, V. A., Townsend, J.S. , *The motion of electrons in gases*. Philosophical Magazine, 1921. **S6**,(42): p. 873-891
20. Ramsauer, C., *Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen*. Annalen der Physik, 1921. **4**,(64): p. 513-540
21. Barton, J. J., Shirley, D. A., *Curved-wave-front corrections for photoelectron scattering*. Phys. Rev. B, 1985. **32**: p. 1892
22. Dávila, M. E., *Determinación estructural de superficies por medio de difracción de fotoelectrones*, 1996, UAM.
23. Bullock, E. L., Gunnella, R., Pathey, L., Abukawa, T., Kono, S., Natoli, C.R., Johansson, L.S.O. , Phys. Rev. Lett., 1995. **74**: p. 2756
24. Ascolani, H., Avila, J., Franco, N. and Asensio, M. C., Physical Review Letters, 1997. **78**.2604
25. Arfken, G., *Mathematical Methods for Physicists*1994: Academic Press.
26. Casado, C., *Determinación experimental de la estructura electrónica y la superficie de Fermi de multicapas magnéticas*, 1996, U.C.M.
27. Pendry, J. B., J. Phys. C: Solid State Physics, 1974. **13**: p. 937
28. Hofmann, P. and Schindler, K. M., Physical Review B, 1993. **47**.13941
29. Schach von Witteneau, A. E., Wang, L. Q., Wang, Z. Q., Shirley, D. A., Phys. Rev. B, 1991. **44**: p. 1292
30. Himpsel, F. J., *Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids*. Advances in Physics, 1983. **32**,(1): p. 1-51
31. Bloch, F., *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*. Z. Phys. , 1929. **52**: p. 555
32. Hughes, H. P., Liang, W. Y. , J. Phys. C, 1973,(6)
33. Hüfner, S., *Photoelectron Spectroscopy*. Solid State Science1995, Berlin Springer-Verlag.
34. Mahan, G. D., *Theory of Photoemission in Simple Metals*. Phys. Rev. B, 1970. **2**: p. 4334
35. Pendry, J. B., *Theory of photoemission*. Surf. Sci, 1976. **57**: p. 679-705
36. Feibelman, P. J., Eastman, D. E., *Photoemission spectroscopy - Correspondence between quantum theory and experimental phenomenology* Phys. Rev. B 1974. **10**: p. 4932
37. Spicer, W. E., Berglund, C. N., *Photoemission studies of copper and silver*. Physical Review, 1964. **136**
38. Damascelli, A., Hussain, Z. and Shen, Z.-X., *Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors*. Reviews of Modern Physics, 2003. **75**,(2): p. 473
39. Lindberg, P. A. P., Shen, Z. X., Spicer, W. E., Lindau, I., *Photoemission studies of high-temperature superconductors*. Surface Science Reports, 1990. **11**: p. 1-137
40. Izquierdo, M., Avila, J., Roca, L., Gu, G. and Asensio, M. C., Physical Review B, 2005. **72**.174517
41. Bransden, B. H., Joachain, C.J., *Physics of atoms and molecules*, ed. Longman1980.
42. *Determining Resistivity and Conductivity Type Using a Four-Point Collinear Probe and the Model*

6221 Current Source, 2005, Keithley Instruments, Inc.: Cleveland, Ohio.

43. Jiles, D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. 1 ed, ed. Springer 1990: K. A. Publishers.
44. Steven T. Ruggiero, D. A. R., *Superconducting Devices* 1990, London: Academic Press Inc.
45. Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*. 2 ed 1978: Addison-Wesley Publishing Company Inc.
46. Bowen, D. K., Tanner, B. K., *High-resolution X-ray Diffractometry and Topography* 1998, London: Taylor & Francis. 300 pp.

## CAPÍTULO III

### INSTRUMENTACIÓN

#### 3.1 LUZ O RADIACIÓN SINCROTRÓN

Una partícula relativista cargada, al ser acelerada, emite radiación electromagnética que se conoce como **Luz o Radiación Sincrotrón** [1]. De hecho, esto explica las pérdidas de energía que experimentan las partículas a causa de la aceleración asociada a un cambio en su trayectoria. Su historia comienza a finales del siglo XIX; las ecuaciones de **Maxwell** (1873) pusieron de manifiesto que cambios, tanto en la densidad de carga como en la corriente, daban como resultado ondas electromagnéticas.

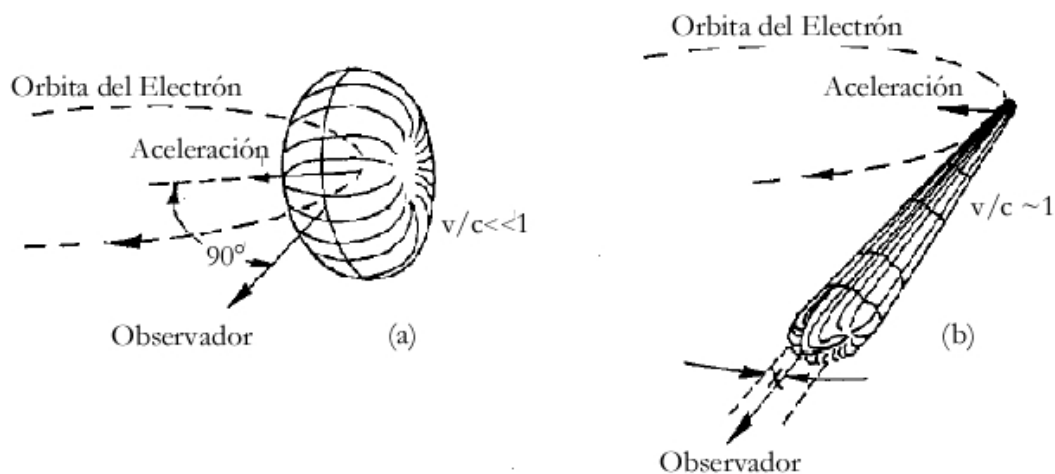


Figura 3.1. Patrones de radiación cualitativos para electrones en una órbita circular (a) a velocidades pequeñas comparadas con la velocidad de la luz, y (b) a velocidades cercanas a la de la luz, cuando el patrón de la radiación aparece distorsionado por una transformación relativista (figura adaptada de la referencia [2]). Para velocidades pequeñas (a) no hay emisión paralela a la trayectoria, la intensidad es máxima en las direcciones perpendiculares. En el caso relativista, la máxima intensidad se produce tangencialmente a la trayectoria, formando un cono de apertura mayor según aumente la velocidad, de acuerdo a la expresión:  $\gamma = \sqrt{1 - v^2/c^2}$  [3].

Cuando sobre un electrón que se mueve a velocidades relativistas actúa un campo magnético, hace que éste siga una trayectoria circular y que emita radiación electromagnética, esta radiación es la denominada luz o radiación sincrotrón (RS). En cualquier punto de la trayectoria, la RS es emitida en un estrecho cono tangencial al recorrido de los electrones. El flujo y el rango espectral de esta radiación dependen de la energía de los electrones y del campo magnético.

### 3.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS FUENTES DE RADIACIÓN SINCROTRÓN

La luz sincrotrón presenta propiedades que hacen a las fuentes de luz de los anillos de almacenamiento poderosos instrumentos para la investigación [3, 4].

- ✓ Presenta un espectro de energía continuo desde la radiofrecuencia hasta los rayos X.
- ✓ Es mucho más intensa que las fuentes convencionales de rayos X.
- ✓ Muy colimada, es decir, que la mayoría de las ondas se emiten en la misma dirección.
- ✓ Fuertemente polarizada; las ondas oscilan linealmente en el plano de la órbita y elípticamente fuera del plano.
- ✓ Es emitida en pulsos del orden de los nanosegundos; las partículas cargadas están agrupadas en paquetes a lo largo de la órbita.

### 3.3 ANILLOS DE ALMACENAMIENTO: SUPER ACO

Si analizamos la evolución del brillo de la radiación sincrotrón, y lo comparamos con los primeros tubos de rayos X (figura 3.2) vemos el gran incremento producido desde los años 60 hasta los sincrotrones actuales. Los anillos de almacenamiento o sincrotrones de primera generación eran en realidad aceleradores de física de altas energías donde la radiación sincrotrón era un producto no deseado. La segunda generación de sincrotrones fue construida expresamente para suministrar radiación sincrotrón a la investigación científica. Los sincrotrones de tercera generación presentan un brillo de hasta 10.000 veces superior a los de segunda generación.

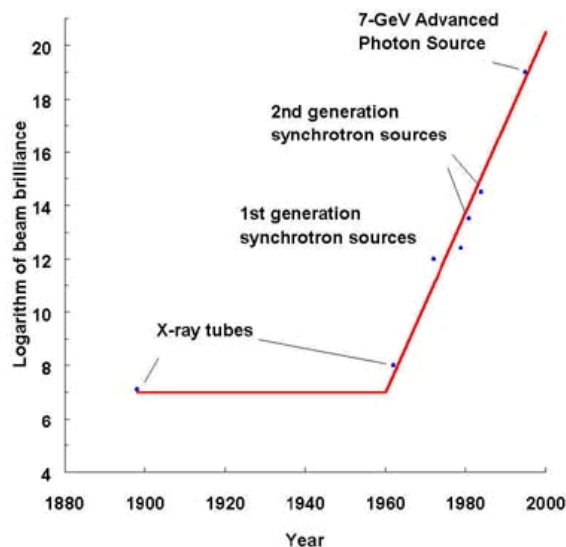


Figura 3.2: Evolución del flujo de la luz sincrotrón



Observando el esquema simplificado de un sincrotrón actual en la figura 3.3, distinguimos tres partes principales bien diferenciadas: El acelerador lineal de electrones, el "booster" y el anillo de almacenamiento.

El *acelerador lineal de electrones (LINAC)* es el primer eslabón de la máquina, emite partículas relativistas cargadas ya aceleradas. Su papel es esencial ya que en sus primeros 20 cm se pone en juego la eficacia posterior de la inyección.

A la salida del acelerador lineal, los electrones se inyectan en el "booster", que es un anillo circular que acelera aún más las partículas relativistas elevando su energía; y que actúa como inyector de electrones. En paralelo, las características del haz de luz (estructura en paquetes, longitud, dimensión transversal y dispersión en energía) van a adaptarse para permitir su transferencia al anillo con gran eficacia. En el "booster" existen (así como en el anillo) dispositivos de inserción magnéticos para focalizar y corregir la trayectoria del haz de luz.

En el interior del *anillo de almacenamiento* las partículas relativistas se mantienen en movimiento siguiendo una trayectoria cerrada. Este anillo contiene numerosos dispositivos de inserción que aseguran la guía, la focalización y la estabilidad del haz de electrones. Las características del haz de electrones determinan la potencia del haz de fotones que se utiliza en los experimentos.

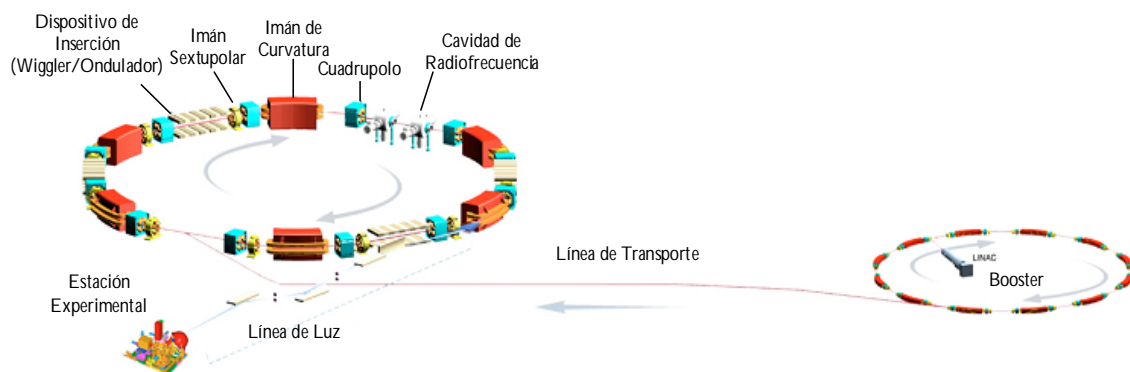


Figura 3.3. Esquema de un anillo de almacenamiento

### 3.4 IMANES DE CURVATURA Y DISPOSITIVOS DE INSERCIÓN

En los sincrotrones modernos, los de tercera generación, el anillo de almacenamiento está diseñado para albergar estructuras magnéticas especiales conocidas como dispositivos de inserción ("bending magnets", "wigglers" y onduladores).

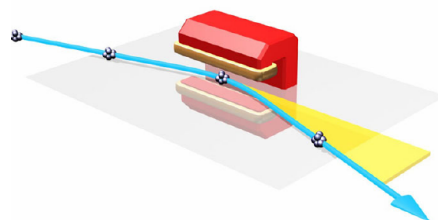


Figura 3.4. Imán de Curvatura

En la figura 3.4, se muestra un *imán de curvatura* o "*bending magnet*". Estos dispositivos ejercen un campo magnético constante sobre los electrones, que de esta forma adquieren una trayectoria en forma de arco de circunferencia. Debido a la desviación de la trayectoria, los electrones son decelerados y pierden energía emitiendo fotones, es decir, radiación sincrotrón, en dirección tangencial a su trayectoria.

De forma general, los elementos de inserción (wigglers y onduladores) constan de una serie de dipolos magnéticos con polaridad alternante (es decir, N-S-N-S y así sucesivamente). La serie genera un campo eléctrico vertical y sinusoidal que provoca que los electrones entren en una trayectoria oscilante en el plano horizontal con el mismo periodo que el campo, generándose un flujo de fotones  $N$  veces superior al inicial, donde  $N$  es el número de dipolos. Son estructuras magnéticas periódicas que hacen oscilar el haz de electrones consiguiendo mayor emisión de radiación sincrotrón [5]. Se colocan en las secciones rectas del anillo de almacenamiento. El campo magnético [ecuación(3.1)] de un dispositivo de inserción convencional es vertical y sinusoidal a lo largo de la trayectoria del electrón.

$$B_z(s) = B_0 \cos\left(\frac{2\pi s}{\lambda_0}\right) \quad (3.1)$$

donde  $B_0$  representa la amplitud y  $\lambda_0$  el periodo. En un campo tal, la trayectoria del electrón es básicamente horizontal.

Cuando a los electrones (que inicialmente poseían una trayectoria rectilínea) se les dota de movimiento transversal periódico sinusoidal se obtiene una radiación más coherente; para ello, se utilizan:

- ✓ Los *onduladores* (figura 3.5.a). Estos dispositivos consisten en un conjunto de imanes dispuestos periódicamente y con la polaridad del campo magnético alterna. Se consigue así concentrar la radiación en longitudes de onda discretas. Actualmente, cada línea de luz controla su propio ondulator y puede seleccionar la longitud de onda que desee.

En un campo sinusoidal de longitud infinita, el movimiento es puramente sinusoidal y la radiación emitida es monocromática. El elemento de inserción es, en este caso, el ondulator. En realidad el ondulator tiene una longitud finita, donde según aumenta el campo la amplitud del movimiento transversal se vuelve más grande y el momento es entonces relativista. Como consecuencia, el movimiento sinusoidal se deforma periódicamente provocando la aparición de armónicos superiores al armónico fundamental. La radiación es en este caso cuasi-monocromática.

- ✓ Los "*wigglers*" (figura 3.5.b) son también elementos de inserción en los que se aumenta la intensidad del campo, los armónicos aumentan en número y en densidad y eventualmente constituyen un espectro continuo como el de un imán de curvatura o de un dipolo.

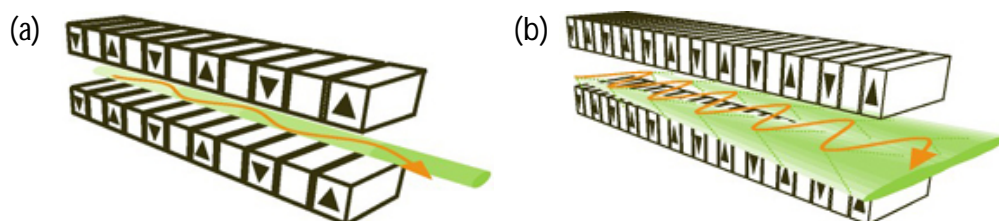


Figura 3.5. (a) Ondulador, (b) Wiggler

Al producirse luz sincrotrón los electrones pierden energía; que recuperan al pasar a través de las *cavidades de radiofrecuencia*. Estas cavidades suministran un campo eléctrico en la dirección paralela al movimiento de los electrones (ver figura 3.6.). Su papel consiste en mantener la energía de los electrones a un valor constante. El campo eléctrico suministrado varía de forma sinusoidal a una frecuencia muy alta (típicamente entre 100 y 500 MHz); así, para que sea estable se requiere que las partículas atraviesen esta cavidad cuando el campo eléctrico tenga el valor y gradiente correcto, lo cual ocurre una vez en cada periodo de oscilación a  $T \sim 2-10 \text{ ns}$ .

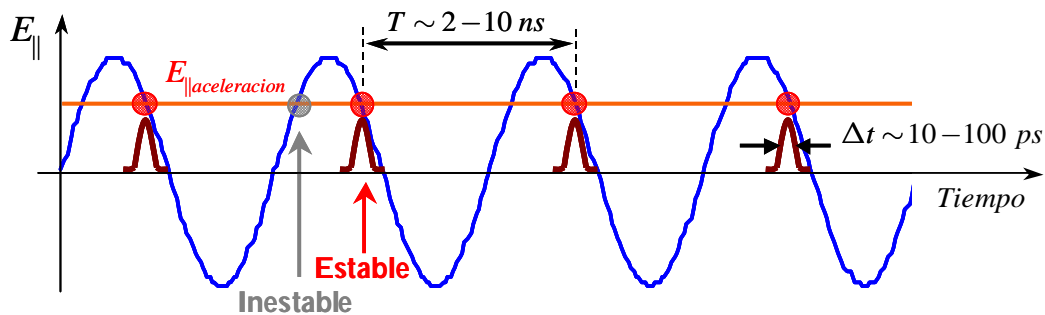


Figura 3.6. Esquema del campo eléctrico suministrado por la cavidad de radiofrecuencia

### 3.5 LÍNEA DE LUZ HISPANO-FRANCESA EN EL LURE

El laboratorio LURE (*Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique*), situado en Orsay, Francia [6], consta de dos anillos de almacenamiento: *Super ACO* y *DCI*, que operan en diferentes rangos de energía, cubriendo desde el infrarrojo hasta los rayos X blandos en el *Super ACO* y los rayos X en el *DCI*. Ambos anillos se alimentaban con los positrones creados por el impacto de un haz de electrones de  $1 \text{ GeV}$  con un blanco de tungsteno en el acelerador lineal llamado *LAL*.

Los resultados presentados en esta memoria se obtuvieron empleando como fuente de fotones la radiación sincrotrón de la línea de luz hispano-francesa, SU8, acoplada al anillo de almacenamiento *Super ACO*, sucesor del *ACO*, *Anneau de Collision d'Orsay*.

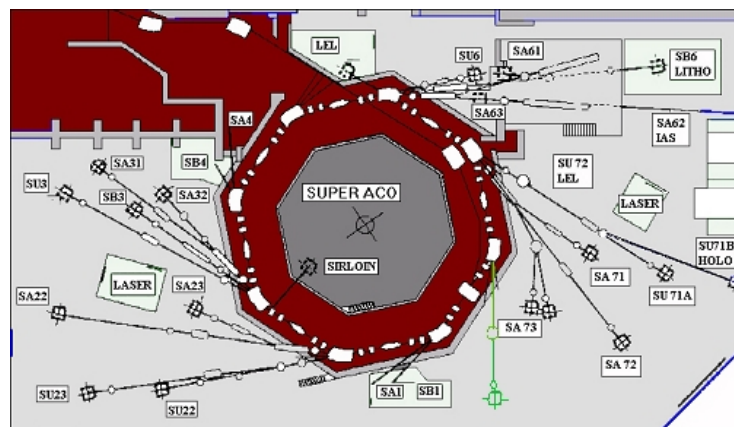


Figura 3.7. Esquema del Anillo de Almacenamiento *Super ACO*; en color verde aparece la posición de la línea de luz franco-española.

El anillo de almacenamiento Super ACO, consiste en una circunferencia de 72m formada por ocho redes de imanes, con cuatro onduladores situados en las secciones rectas. Los positrones se almacenan a una energía de 800 MeV, con una longitud de onda crítica<sup>1</sup> de  $\lambda_c = 18.5 \text{ \AA}$ , el haz tiene una emitancia horizontal de  $3.7 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{rad}$ , en el almacenamiento.

Tiene tres modos operacionales diferentes:

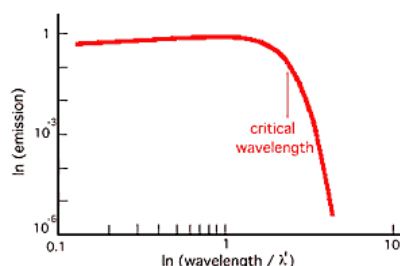
- ✓ Modo de 24 paquetes, con una intensidad de corriente de 400 mA y un tiempo de vida de 5 horas que se utiliza para la caracterización espectroscópica.
- ✓ Modo de 2 paquetes con una intensidad de corriente de 200 mA y una vida de 3 horas, concebido para llevar a cabo experimentos con estructura temporal (aunque las medidas espectroscópicas pueden realizarse de forma simultánea)
- ✓ Modo LEL (Láser de electrones libres), con una energía de almacenamiento de 600 MeV, de 2 paquetes con intensidad de corriente y tiempo de vida variables.

La radiación que se genera en los imanes de curvatura y en los dispositivos de inserción multipolares, debe ser extraída del anillo de almacenamiento, focalizada y generalmente monocromatizada para que pueda ser útil en la caracterización de los diferentes sistemas. Esto se lleva a cabo en las *líneas de luz* que están compuestas de diferentes elementos ópticos que focalizan el haz de fotones en un sistema determinado (para una descripción en detalle del sistema óptico, véase la referencia [7]).

En cuanto a las *características del sistema experimental* que se encuentra conectado a la línea de luz, consta de tres partes bien diferenciadas. Las tres están separadas por una serie de válvulas y conectadas a varios tipos de bombas para crear un vacío diferencial que nos permita llevar las muestras desde presión atmosférica hasta ultra alto vacío ( $10^{-11}$  mbar) (UHV) que es la presión a la que se llevan a cabo los experimentos.

<sup>1</sup> La longitud de onda de esta radiación es función de la energía de las partículas cargadas y de la fuerza del campo magnético que comaba su trayectoria. El espectro de la radiación es continuo y está caracterizado por su *longitud de onda crítica*  $\lambda_c$ , que divide el espectro en dos partes de igual magnitud (la mitad de la radiación se emite por encima de la longitud de onda crítica y la otra mitad por debajo). Para calcular la longitud de onda crítica,

empleamos la expresión:  $\lambda_c = \frac{4\pi}{3} \frac{E_0^3}{cBE^2}$ .



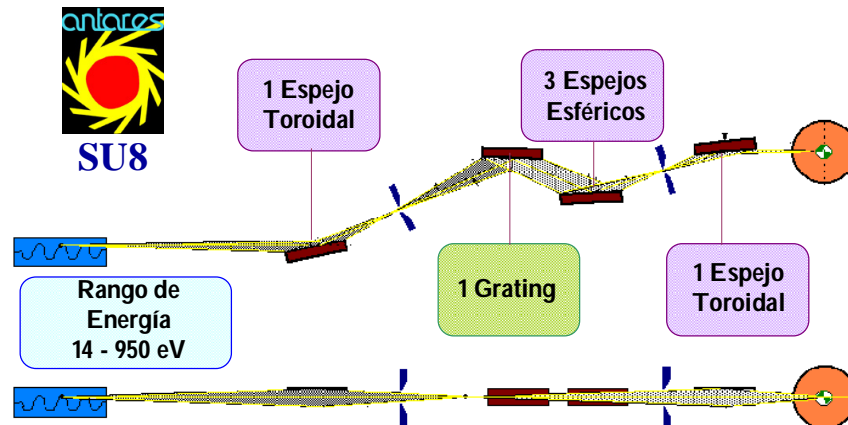


Figura 3.8. Esquema de la línea de luz SU8 [7].

En primer lugar nos encontramos con la *cámara de entrada rápida* donde se introduce la muestra desde presión atmosférica hasta llegar a un vacío primario de entre  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  mbar, todo esto sin romper el ultra alto vacío presente en el resto del sistema.

A continuación, se transfiere la muestra hasta la *cámara de preparación*. En ella, se prepara "*in situ*" la muestra mediante diferentes técnicas (calentamiento, evaporadores, "clivaje"<sup>2</sup>). El nivel de vacío aumenta hasta aproximadamente  $10^{-7} - 10^{-8}$  mbar para transferirla a continuación a la *cámara de medida* que está preparada para realizar las medidas de difracción de electrones y fotoemisión resuelta en ángulo en condiciones de UHV ( $10^{-10} - 10^{-11}$  mbar). Esta cámara, está conectada directamente a la línea de luz y está equipada con un cañón de iones, un sistema LEED ("*Low Energy Electron Diffraction*") y una lámpara de helio. No obstante, lo más característico de este sistema experimental son el *manipulador* y el *analizador de fotoelectrones*.

- ✓ Para llevar a cabo un experimento resuelto en ángulo, la muestra se dispone en el **manipulador** que posee cinco grados de libertad, tres traslacionales y dos angulares, azimutal ( $\varphi_{\text{muestra}}$ ) y polar ( $\theta_{\text{muestra}}$ ), cambiando el ángulo polar se puede cambiar el grado de polarización  $s - p$  de los fotones incidentes con respecto a la muestra.
- ✓ El **analizador**: hemisférico de electrones, posee una aceptación angular de  $1^\circ$  y una resolución energética que puede llegar a  $50 \text{ meV}$ , dependiendo de la energía. Su característica más significativa es que está montado en un doble goniómetro que le permite moverse tanto en la dirección azimutal  $\varphi$  como en la polar, en el plano de la órbita del sincrotrón ( $\theta_{\text{analizador}}^{\text{par}}$ ) y fuera de ella ( $\theta_{\text{analizador}}^{\text{impar}}$ ). Esto va a permitir llevar a cabo medidas con luz polarizada en dos geometrías diferentes: par e impar.

Esta configuración dota al sistema de un gran número de grados de libertad de movimiento que ofrece múltiples posibilidades, entre ellas, la de medir barridos angulares empleando la difracción de fotoelectrones, dispersión de bandas y superficies de Fermi como ya se presentó en las secciones 2.3 y 2.4.

<sup>2</sup> La operación de "clivaje" o "clivado" consiste en eliminar mediante métodos mecánicos las capas superiores de la muestra para limpiar e igualar su superficie

### 3.6 BIBLIOGRAFÍA

1. Jackson, J.D., *Classical Electrodynamics* 1995: Wesley.
2. Tomboulion, D.H., Hartman, P. L., Spectral and Angular Distribution of Ultraviolet Radiation from the 300-Mev Cornell Synchrotron. *Phys. Rev. B*, 1956. **102**(6): p. 1423–1447.
3. Gutiérrez, A., Martín-Gago, J. A., Ferrer, S., *La luz sincrotrón: una herramienta extraordinaria para la ciencia*. Apuntes de Ciencia y Tecnología, 2004. **12**.
4. Laclare, J.L., Nadji, A., Characteristics of Synchrotron Radiation Sources. *Computer Phys. Commun.*, 1981. **19**: p. 69.
5. Wille, K., Synchrotron Radiation Sources. *Rep. Prog. Phys*, 1991. **54**: p. 1005-1068.
6. Besson, J.C. Super ACO: La voie vers les machines de 3ème Génération. in *Journées Accélérateurs de la SFP*. 2003. Porquerolles.
7. Izquierdo, M., Electronic structure and charge ordering in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$  superconductors, 2003, Universidad Autónoma de Madrid.

## CAPÍTULO IV

# INTERCARA PLATA-SILICIO (111) PASIVADO CON ARSENICO: ESTUDIO POR DIFRACCION DE FOTOELECTRONES

### 4.1 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha prestado especial atención a la determinación de la estructura electrónica y geométrica de las intercaras metal-semiconductor, debido principalmente a su papel esencial en los nuevos dispositivos microelectrónicos. Esta tendencia ha proseguido debido a la necesidad de miniaturización causada por el avance en nanotecnología[1-3].

El estudio electrónico y estructural de la interacción que sucede entre los átomos depositados de un metal sobre un sustrato semiconductor cuando comienza a formarse la intercara, es esencial para comprender mejor las propiedades macroscópicas de las uniones metal-semiconductor. Sin embargo, en la práctica, el crecimiento de metales sobre sustratos semiconductores es problemático, porque generalmente se mezcla el elemento de la capa metálica depositada con el semiconductor del sustrato, creando frecuentemente intercaras desordenadas y no controladas.

En particular, las estructuras que implican sustratos limpios de silicio y germanio, están dominadas por reconstrucciones superficiales, que se producen para minimizar la pérdida de energía superficial, reduciendo el número de "*dangling bonds*"<sup>1</sup> en la superficie. Si analizamos más en detalle las superficies de  $Si(111)$  originadas mediante clivaje<sup>2</sup> o bombardeo electrónico en condiciones de ultra alto vacío (UHV), vemos que se forman las reconstrucciones  $(2 \times 1)$  ó  $(7 \times 7)$ , respectivamente, involucrando varias capas superficiales de

---

<sup>1</sup> "*Dangling Bonds*" se traduce al español como "enlaces colgantes", el uso del término inglés está ampliamente extendido y es el que emplearemos de ahora en adelante en este trabajo.

<sup>2</sup> El clivaje consiste en un procedimiento mecánico que se emplea para eliminar las primeras capas atómicas de la superficie de un material.

átomos. Por ejemplo, el modelo llamado “*dimer-atom-stacking fault*” (DAS) para la superficie de  $\text{Si}(111)7\times7$  redujo el número de “*dangling bonds*” por celda unidad superficial de 49 en la celda no-reconstruida a 19, en la reconstrucción, involucrando no sólo la superficie sino también las siguientes 4 capas del sustrato [4]. Con el fin de evitar estos inconvenientes se pueden emplear sustratos pasivados.

## 4.2 PASIVACIÓN DEL SEMICONDUCTOR

En los sustratos pasivados la reconstrucción superficial, en este caso particular  $\text{Si}(111)$ , ha sido eliminada exponiendo la superficie a un procedimiento químico que provoca la sustitución de la doble capa exterior de átomos de Si por otra capa distinta de átomos.

A causa de la íntima relación entre la estructura electrónica y atómica de las superficies de los semiconductores, es posible cambiar la estructura atómica manipulando estados electrónicos superficiales. Esto puede solucionarse eliminando los estados de los “*dangling bonds*”, que son la fuerza motriz para la reconstrucción superficial.

Dos métodos han sido empleados para estabilizar los “*dangling bonds*” e inhibir su papel en el proceso de reconstrucción:

- ✓ El primero consiste en saturar la superficie con hidrógeno atómico mediante un proceso químico con ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ). Se forma entonces una superficie  $\text{H}/\text{Si}(111)$  que presenta propiedades interesantes, entre las que destaca su gran estabilidad en aire y su alta resistencia frente a contaminación [5].
- ✓ Una alternativa para conseguir una superficie ideal de  $\text{Si}(111)$  no-reconstruido, consiste en proteger la superficie de silicio con átomos de arsénico que induce el cambio de los átomos exteriores de la bicapa superficial de silicio por átomos de arsénico [6].

La adsorción de una monocapa de átomos de arsénico ( $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$ ) sobre una superficie reconstruida de un semiconductor covalentemente enlazado, como es el silicio ( $[\text{Ne}]3s^23p^2$ ), conduce a una superficie con mayor simetría y menor reactividad química. Los átomos de la primera capa de silicio son sustituidos por átomos de arsénico, que están retro-enlazados a tres átomos de silicio, formándose de esta manera, un estado de superficie totalmente ocupado (“*lone pair*”). La desaparición de los “*dangling bonds*” impedirá que estos sean la fuerza motriz para la reconstrucción y la superficie resultante tendrá una estructura muy cercana a una ideal ( $1\times1$ ).

El sistema  $\text{As}/\text{Si}(111)1\times1$  pronto fue aceptado como sistema modelo de superficie de silicio no-reconstruida (111) ya que la terminación de arsénico sobre la superficie de silicio origina un sistema muy estable y pasivado, que puede emplearse para crecimientos epitaxiales. En particular, la deposición de plata sobre la superficie pasivada de As sobre  $\text{Si}(111)$  es de especial interés debido a su intercara prácticamente no reactiva. Se genera un sistema ideal frente a otras capas pasivantes frecuentemente empleadas que conllevan la formación de aproximadamente una monocapa de impureza, éstas hacen difícil localizar a los átomos, y ejercen influencia sobre las películas depositadas. Aún así, la técnica estructural de difracción



de fotoelectrones, puede ayudar a resolver sistemas complejos debido a su especificidad atómica, orden a corto alcance y resolución angular[7].

La heteroepitaxia de metales sobre semiconductores pasivados genera muchas preguntas interesantes sobre la formación de la intercara. La principal preocupación es la naturaleza del enlace químico que se genera, sus características metálicas y su orden atómico. A pesar del gran número de investigaciones espectroscópicas y teóricas sobre el crecimiento de plata en sustratos reconstruidos de  $Si(111)$ , los estudios sobre esta intercara metal-semiconductor son escasos, cuando el sustrato de Si ha sido previamente pasivado.

#### 4.3 SUPERFICIE MODELO $As/Si(111) - 1 \times 1$

La superficie  $As/Si(111)1 \times 1$  puede ser considerada como una superficie prototipo para investigar la evolución de la intercara metal/semiconductor sobre sustratos pasivados. La estructura atómica de esta superficie aparece completamente descrita en la literatura [8, 9]. Cuando se recubre con una monocapa de Arsénico, la superficie de  $Si(111)$  queda totalmente pasivada, y con una estructura superficial no-reconstruida ( $1 \times 1$ ). La figura 1 muestra el modelo estructural de esta intercara, determinado experimentalmente mediante técnicas de difracción, así como microscopía efecto túnel.

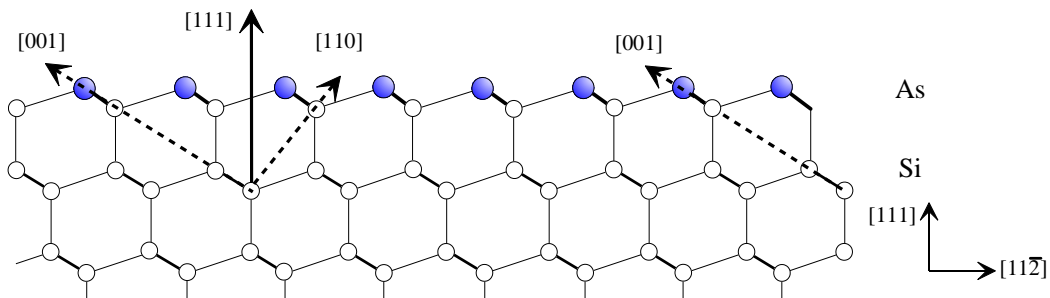


Figura 4.1: Vista lateral esquemática de la superficie pasivada no reconstruida de  $As/Si(111)-(1 \times 1)$ .

En la superficie de  $As/Si(111)1 \times 1$ , los átomos de arsénico sustituyen a los átomos del sustrato en la capa superior de la última bicapa de átomos de silicio. Cada átomo de As enlaza con tres átomos de Si, teniendo el par de electrones enlazantes totalmente ocupado. Cada átomo de silicio de la primera capa debajo de la superficie, está obligado a enlazar con tres átomos de As y con un átomo de Si de la tercera capa [10].

##### 4.3.1. Intercara Metal - Semiconductor

La adsorción de plata sobre la reconstrucción  $Si(111)7 \times 7$  ha sido extensamente estudiada tanto experimental como teóricamente: los átomos de plata inducen diferentes reconstrucciones sobre la superficie de  $Si(111)$ , dependiendo del recubrimiento y temperatura de sustrato.

En particular, para un  $1/3$  de monocapa, la adsorción de plata conduce a una reconstrucción  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ , descrita por un modelo simple; los adátomos<sup>3</sup> de Ag están localizados en huecos con simetría tres (*“three fold hollow sites”*) en una red unidad  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ , que da lugar a la periodicidad correcta de la superficie observada en los patrones LEED. Tiempo atrás se focalizó la atención sobre la intercara Ag/Si(111) (principalmente debido a su importancia en la elaboración de dispositivos electrónicos modernos)[11, 12].

#### 4.3.2. Intercara Metal - Semiconductor Pasivado

Dado el gran interés tecnológico se ha querido investigar la influencia de la pasivación del sustrato semiconductor con arsénico sobre la formación de la intercara metal-semiconductor y posterior crecimiento del metal sobre esta superficie pasivada.

Se crea y caracteriza la superficie pasivada con arsénico sobre el sustrato de Si(111), que proporciona una superficie ideal plana, no-reconstruida y homogénea. Posteriormente, se crece una película delgada de plata mediante epitaxia de haces moleculares (MBE), y se estudia la evolución electrónica y estructural de la intercara metal-semiconductor.

Las técnicas empleadas para caracterizar estas superficies han sido la espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARUPS), técnica que es sensible a la superficie; difracción de fotoelectrones resuelta en ángulo (PED) en el régimen de dispersión hacia delante *“forward scattering”*; y LEED.

En particular, la difracción de fotoelectrones ha sido ampliamente empleada para obtener información estructural de moléculas adsorbidas sobre superficies ordenadas, para la determinación del lugar exacto de la adsorción, orientación de la especie adsorbida, determinación de la distancia sustrato-adsorbato, así como interdifusión de metales y semiconductores.

Una de las ventajas de esta técnica es la alta sensibilidad y exactitud para definir pequeñas distancias relacionadas con la separación entre átomos emisores y los átomos vecinos más próximos. La técnica PED está basada en el análisis de la interferencia coherente de la componente directamente emitida de la onda del fotoelectrón de un nivel interno con componentes de la misma onda elásticamente retrodispersada por átomos vecinos.

---

<sup>3</sup> Un adátomo (del inglés *“adatom”*, contracción de *“adsorbed atom”*) es un átomo que se encuentra en la superficie de un cristal, y puede ser considerado como lo contrario de un vacío en la zona. El término se utiliza en la química de la superficie para describir átomos individuales en la rugosidad de la superficie.

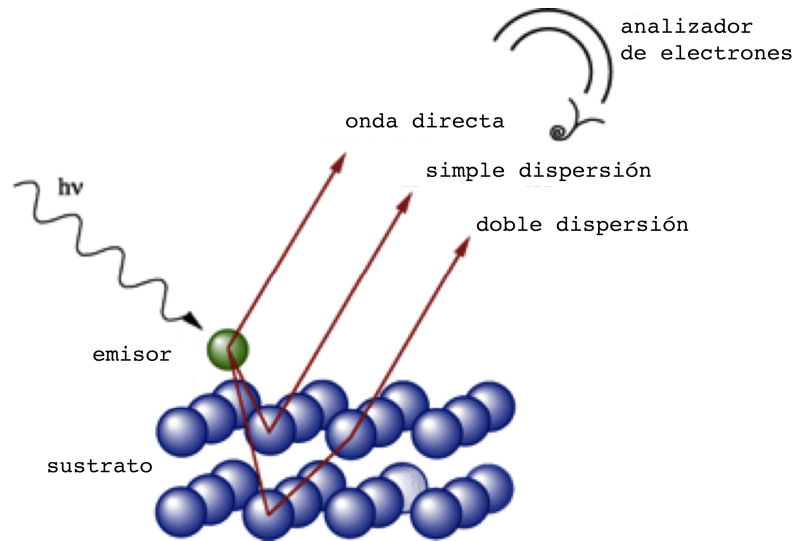


Figura 4.2. Procesos de dispersión de los electrones en un sólido.

La intensidad de un fotoelectrón emitido en una dirección específica es modulada variando la energía o la geometría de detección, debido a los fenómenos alternativos destructivos y constructivos sufridos entre las ondas directas y dispersadas de los fotoelectrones registrados. Sobre todo, cuando la energía cinética de los electrones es mayor de 500 eV, los procesos de PED producen fuertes efectos de enfoque del flujo de fotoelectrones a lo largo de las direcciones interatómicas. Esto básicamente se emplea para obtener información estructural sobre el entorno local de las especies en estudio.

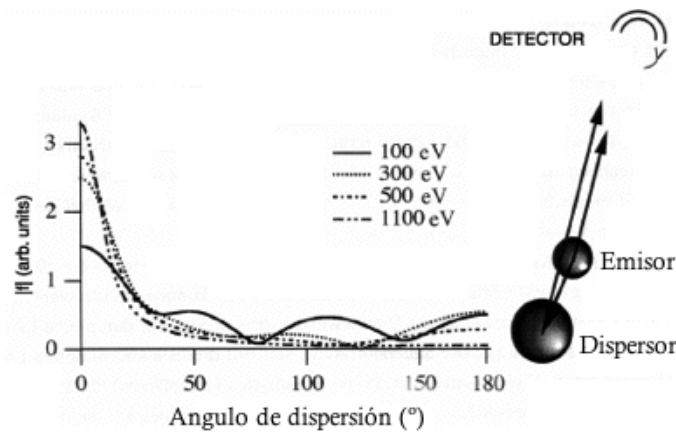


Figura 4.3. Factor de dispersión en función de la energía cinética del fotoelectrón y del ángulo de dispersión.

La deposición de arsénico sobre una superficie estándar  $Si(111)7 \times 7$ , se realizó teniendo una presión en la campana de  $2 \times 10^{-9} \text{ mbar}$  durante 20 minutos. La fuente fue desgasificada y el lingote de arseniuro de galio ( $GaAs$ ) fuente del arsénico que depositamos, clivado en pequeños pedazos. La temperatura máxima de 350°C a la que los átomos de As y Si entran en contacto es un punto clave de la reacción arsénico-silicio para producir la superficie pasivada.

Los métodos para conseguir esta superficie pasivada fueron dos: el sustrato fue expuesto al flujo de arsénico a la máxima temperatura y posteriormente enfriado, o, en un proceso alternativo, sobre el sustrato enfriado se deposita el arsénico, para llevarlo posteriormente a la temperatura máxima. Después de este proceso, con el fin de quitar el exceso de As, todas las muestras fueron calentadas a 350° durante 5 minutos. La superficie resultante presentaba una imagen LEED de tipo  $(1 \times 1)$ . Con el fin de controlar la limpieza de la muestra durante todo el proceso se midieron la banda de valencia de fotoemisión a lo largo de las direcciones de simetría y otros espectros generales ("overview") del sistema en estudio. Asimismo, con el fin de redefinir la orientación de los ejes del cristal se realizaron barridos azimutales en la banda de valencia.

La velocidad de evaporación de la plata se determinó empleando una balanza de cuarzo. De esta forma, se depositaron sobre la superficie de  $As/Si(111)1 \times 1$  películas de plata de espesores comprendidos entre 1 y 3 monocapas<sup>4</sup>. La evaporación de Ag se llevó a cabo a temperatura ambiente y posteriormente, las muestras se calentaron hasta 270-300° C.

Una característica importante de la superficie  $As/Si(111)-(1 \times 1)$  es su resistencia extrema a contaminaciones [13]. Este hecho fue investigado por R. Uhrberg exponiendo la superficie a cantidades controladas de oxígeno, aire e hidrógeno: la superficie queda prácticamente inalterada después de exposiciones a grandes cantidades de contaminantes [6]. Una pasivación similar se observa cuando la plata es depositada sobre la superficie  $As/Si(111)-(1 \times 1)$ . Al analizar este sistema por fotoemisión se aprecia que no existe difusión del arsénico sobre capa metálica [14].

La capa de arsénico queda inalterada al estar en contacto con plata, como se observa tanto en los niveles internos de plata y silicio como en los espectros de la banda de valencia. Finalmente, un sobrecalentamiento rápido a 500° C permite eliminar de la superficie todos los adátomos de plata y recuperar intacta la superficie pasivada con arsénico. Esta recuperación total implica que no existe reacción química entre los adátomos y la superficie.

Como se ha descrito anteriormente el crecimiento de capas de plata sobre sustratos de  $Si(111)$  no pasivado ha sido ampliamente estudiado mediante técnicas electrónicas y estructurales. Estudios anteriores sobre este sistema indican que la plata crece epitaxialmente sobre  $Si(111)-(7 \times 7)$  para espesores hasta aproximadamente 1200 Å. Sin embargo, las películas crecidas no son planas, y se ha confirmado la presencia de islas de plata mediante un estudio de difracción de fotoelectrones. Además, las películas mostraron la existencia de multidominios que coexisten y que afectan directamente a las propiedades de transporte de estas películas metálicas [15].

Con este trabajo, se intenta analizar el efecto de pasivación del sustrato  $As/Si(111)$  sobre el modo de crecimiento de plata, la estructura de la película y el aspecto de uno o varios

---

<sup>4</sup> Una monocapa es equivalente a la densidad superficial atómica del  $Si(111)$  en volumen, que corresponde a  $7.83 \times 10^{14}$  átomos  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>

dominios de las películas epitaxiales de plata depositadas sobre la superficie  $As/Si(111)-(1\times1)$ . Además, la naturaleza de la intercara, que determina la mayor parte de las características electrónicas de la uniones semiconductor-metal, ha sido investigada determinando las características de la película-sustrato en varias etapas de deposición de plata.

Los experimentos fueron realizados en el LURE, Orsay (Francia), en la estación experimental franco-española conectada a la línea de luz SU8 del anillo de almacenamiento Súper Aco. La cámara de ultra-alto vacío (presión base  $5\times 10^{-11}$  mbar) estaba equipada con un analizador hemiesférico resuelto en ángulo y un manipulador de alta precisión que permite la rotación de  $360^\circ$  en  $\varphi$  (ángulo de emisión azimuthal) y  $90^\circ$  en  $\theta$  (ángulo de emisión polar) respecto a la superficie. Para cada par  $(\theta, \varphi)$ , se evaluó la intensidad de los niveles internos  $Si2p$ ,  $As3d$  y  $Ag3d$  empleando fotones con una energía de  $780\text{ eV}$ . La precisión angular de estas medidas fue de  $0.5^\circ$ .

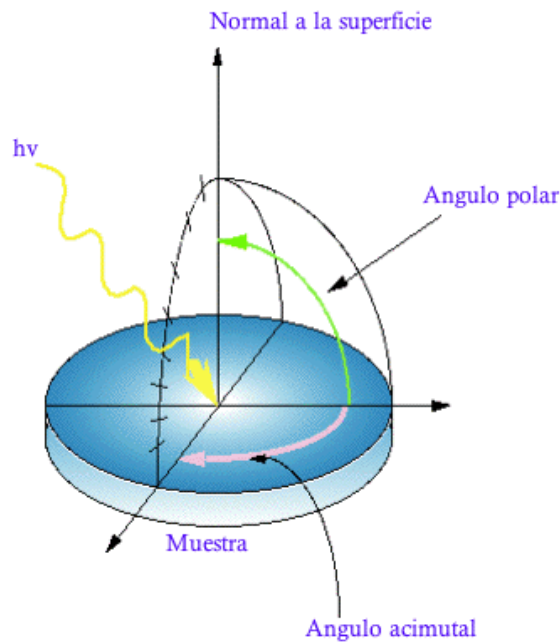


Figura 4.4. Definición de los ángulos polares y azimutales respecto a la superficie de la muestra.

Al transformar el mapa de intensidad en una figura polar convencional, se obtuvo una proyección estereográfica bidimensional. En esta figura, la intensidad se representa mediante una escala de color, donde el color amarillo denota la intensidad más alta (figura 4.5).

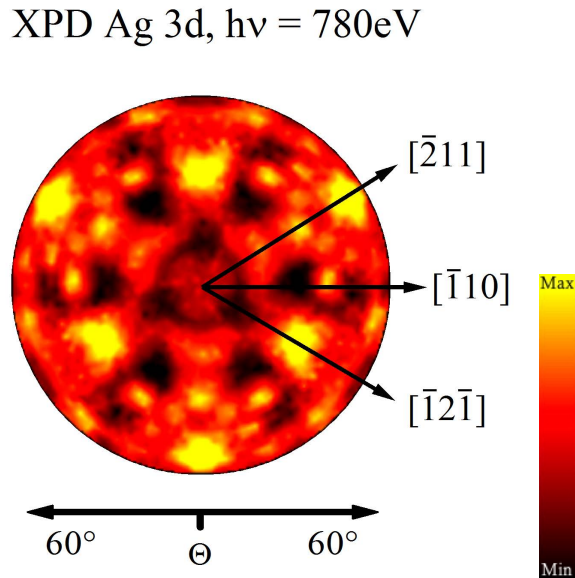


Figura 4.5. Proyección estereográfica ( $0 < \theta < 60^\circ$  y  $0 < \varphi < 360^\circ$ ) del nivel 3d de la plata en función del ángulo polar y azimutal para una muestra de tres monocapas de plata crecidas sobre la superficie  $\text{As}/\text{Si}(111)1\times 1$ . Máxima intensidad color claro, como se detalla en la escala de colores representada.

Las medidas de difracción en el ángulo polar que abarcan una semiesfera completa y las medidas azimutales, se tomaron haciendo girar la muestra alrededor de su normal y midiendo la intensidad del nivel interno de cada elemento. El difractograma se obtuvo rotando la muestra automáticamente en pasos de  $2^\circ$  hasta completar  $120^\circ$  en la dirección azimutal ( $\varphi$ ), manteniendo el ángulo polar ( $\theta$ ) fijo. El ángulo polar se modificó moviendo el analizador, desde la normal hasta  $60^\circ$  fuera de la normal igualmente en pasos de  $2^\circ$ .

La anisotropía de las curvas de difracción y la proyección estereográfica se calcularon como  $\chi = (I - I_0)/I_0$ , donde la intensidad de los fotoelectrones  $I$  se define como el pico integrado por encima de un fondo tipo Shirley. Los patrones experimentales de difracción se compararon con simulaciones teóricas de diferentes modelos. Estas simulaciones se obtuvieron dentro de un formalismo de dispersión simple empleando ondas esféricas. Dado el rango de energía de fotón empleado, la dispersión hacia delante (*forward scattering*) es el efecto más destacado.

Con el fin de elucidar la estructura de  $\text{Ag}/\text{As-Si}(111)1\times 1$ , hemos realizado medidas de difracción con películas de plata de diferentes espesores. La figura 4.5. muestra la proyección estereográfica bidimensional de la intensidad del nivel interno  $\text{Ag}3d$  para una muestra de tres monocapas de plata calentada a  $280^\circ\text{C}$ . La energía de fotón fue  $h\nu = 780\text{eV}$  y la energía cinética de los electrones emitidos osciló entre  $453\text{-}430\text{eV}$ . Las direcciones de alta simetría han sido indicadas en la figura. Un estudio cuidadoso de la proyección estereográfica representada en la figura 4.5. revela varios aspectos interesantes. En primer lugar, se observa una fuerte modulación de la intensidad para el nivel interno  $\text{Ag}3d$ , esto se

aprecia en el difractograma por la amplia gama de color cubierta correspondiente a un valor máximo de anisotropía del 91% considerando que  $A = (I_{max} - I_{min}) / I_{max}$ . Este hecho muestra que las películas de plata depositadas están muy ordenadas. Además, las modulaciones experimentales de intensidad presentan una simetría quasi-hexagonal. Para entender esta periodicidad podemos recordar que un cristal cúbico centrado en las caras (fcc<sup>5</sup>) a lo largo la dirección [111] mostrará siempre una simetría trigonal, es decir cada 120°. También que la representación estereográfica de la intensidad experimental presenta los picos más intensos para ángulos polares alrededor de 35° y 55°, a lo largo de las direcciones [-2 11] y [1 2 -1], respectivamente, como se indican en la figura.

Teniendo en cuenta la simetría seis observada sobre el difractograma experimental de *Ag3d*, se realizó el cálculo teórico empleando un modelo de átomos de plata dispuestos en una estructura ideal cúbica centrada en las caras y orientada según la dirección [111], que corresponde con la estructura esperada si el crecimiento de la plata fuera epitaxial. Los patrones teóricos de intensidad de difracción fueron producidos por emisores dispuestos en posiciones simétricamente no equivalentes, distribuidos en las primeras seis capas de lo que consideramos el cluster ideal de átomos y que está constituido por 1300 átomos.

Como se muestra en la figura 4.6.(a), los resultados teóricos exponen una triple simetría que no puede ser reproducida por los resultados experimentales. Considerando la simetría hexagonal observada experimentalmente, se evalúa la posible coexistencia de un segundo dominio girado 60° uno respecto al otro [véase la figura 4.6.(b)]. La figura 4.6.(c) revela la proyección estereográfica obtenida por una combinación lineal 7 : 3 de los patrones representados en las figuras 4.6.(a) y 4.6.(b), que etiquetamos como dominios A y B.

En vista de la semejanza de los datos experimentales mostrados en las figuras 4.5. y 4.6.(c), la estructura de las películas de plata investigadas pueden ser descritas por la coexistencia de dos cristales casi perfectos fcc, que se organizan en dos dominios diferentes girados 60° uno respecto del otro. Este modelo se esquematiza en la figura 4.7., que tiene todas las características encontradas en el experimento.

---

<sup>5</sup> Fcc, acrónimo inglés que significa "face centered cubic", en español, cúbico centrado en las caras.

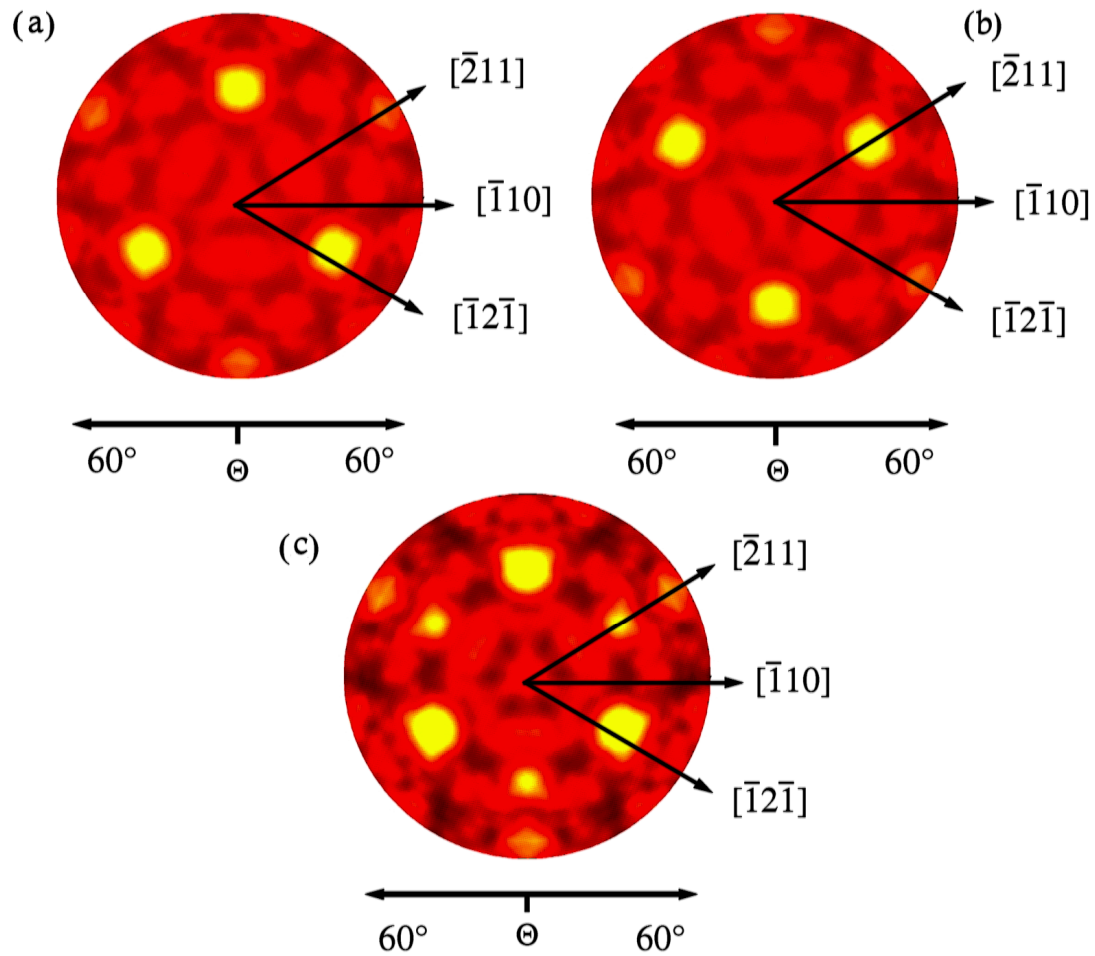


Figura 4.6. Proyección estereográfica ( $0 < \theta < 60^\circ$  y  $0 < \varphi < 360^\circ$ ) del nivel  $Ag3d$  simulado en función del ángulo polar y azimutal para un crecimiento de varias capas de plata con una estructura cúbica centrada en las caras ( $fcc$ ) (a) y  $fcc$  pero rotada  $60^\circ$  (b). La figura 4.6. (c) corresponde a la coexistencia de dos dominios  $fcc$  rotados  $60^\circ$  uno respecto del otro en una proporción de 7 : 3. La máxima intensidad está representada por el color amarillo en base a la escala de colores definida en la figura 4.5.



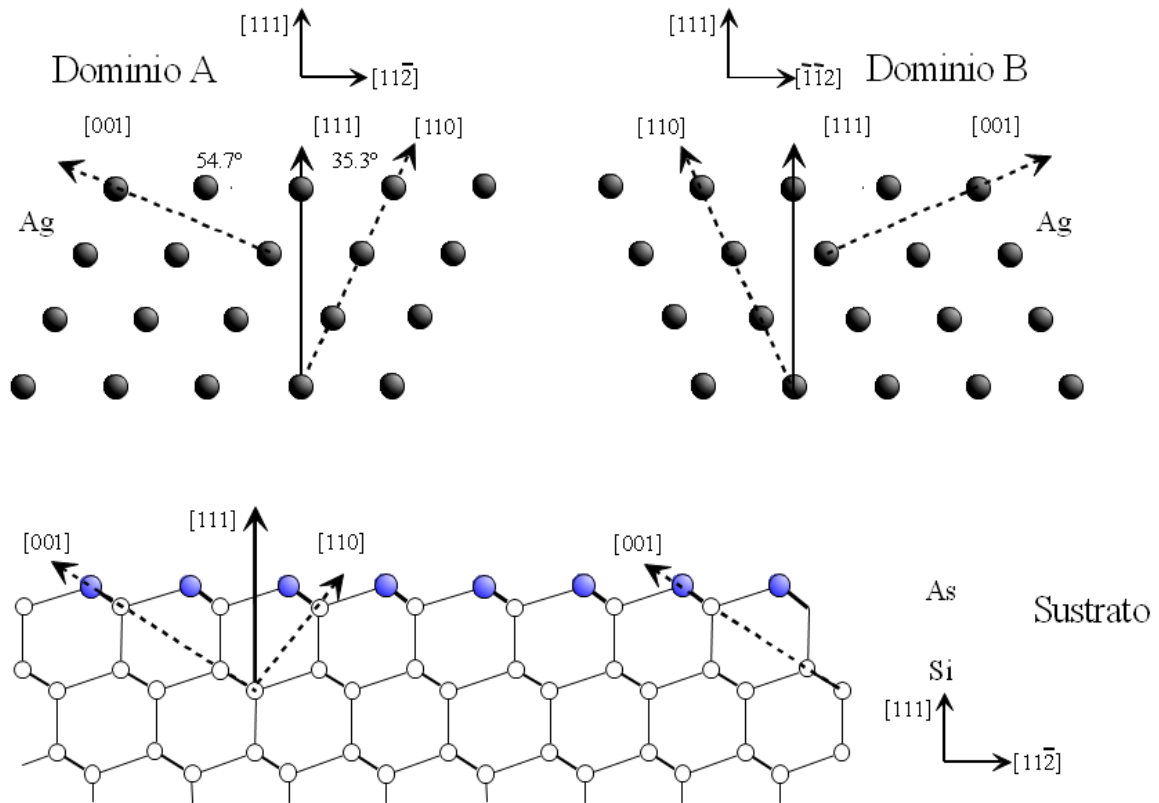


Figura 4.7. Representación esquemática del crecimiento de plata sobre la superficie de  $As/Si(111)1 \times 1$ . Los dominios de plata A y B se detallan en la figura.

Como se puede ver en la figura 4.7., el dominio de tipo A presenta la dirección  $[0\ 0\ 1]$  de la película de plata paralela a la dirección  $[0\ 0\ 1]$  del sustrato, mientras el dominio de tipo B tiene la dirección  $[-2\ -2\ 1]$  de la película metálica paralela la dirección  $[0\ 0\ 1]$  del  $Si(111)$  terminado en As. Se puede observar que en el cálculo, el máximo efecto asociado con la dispersión hacia adelante se espera para ángulos polares  $35^\circ$  y  $55^\circ$  y que corresponde con las direcciones en las que los átomos de plata de diferentes capas están alineados. El dominio de tipo B, correspondiente a un cristal fcc está girado  $60^\circ$ , o  $180^\circ$ , que es la dirección equivalente por simetría, respecto al sustrato.

El modo de crecimiento de películas delgadas sobre un sustrato viene determinado por la energía libre del sustrato ( $\gamma_s$ ), del adsorbato ( $\gamma_a$ ) y por la energía de la intercara ( $\gamma_i$ ) de acuerdo con la ecuación de Young:  $\Delta\gamma = \gamma_a + \gamma_i - \gamma_s$ .

Se distinguen tres modos de crecimiento dependiendo de la relación de estas energías:

- ✓ Para  $\Delta\gamma > 0$  se produce crecimiento mediante el mecanismo Volmer-Weber: el adsorbato crece formando islas tridimensionales.
- ✓ Para  $\Delta\gamma \leq 0$  prevalece el mecanismo Frank van der Merwe; el crecimiento se produce capa a capa para todas las capas.

- ✓ Cuando  $\Delta\gamma \leq 0$  para un número limitado de capas, el adsorbato crece inicialmente capa a capa y posteriormente se forman islas tridimensionales, este caso es el mecanismo Stranski-Krastanov.

En general la energía de la intercara es difícil de determinar y por ello en muchos casos se supone que es igual a cero; aunque esta aproximación sólo es correcta cuando sustrato y adsorbato son estructuralmente muy similares. Si los parámetros de red son muy diferentes, se genera tensión mecánica que lleva a un valor positivo de la energía de la intercara, lo que favorece el crecimiento en islas. Cuando los dos elementos forman una aleación en la intercara el sistema tiende a minimizar su energía maximizando la superficie de la intercara, por lo que la película crecerá capa a capa, al menos para la primera capa, incluso aunque  $\gamma_a$  sea mayor que  $\gamma_s$  [16].

Independientemente del espesor de la película de plata ( $1\text{ML} < \text{Ag} < 30\text{ML}$ )<sup>6</sup>, los datos experimentales (figura 4.5) muestran las mismas características representadas en la figura 4.6. Este hecho sugiere que el modo de crecimiento de Ag sobre sustrato de silicio terminado en As sigue un mecanismo Volmer-Weber, más que Stranski-Krastanov, donde las islas de plata tridimensionales crecen sobre una película delgada bidimensional. Típicamente, en un modo de crecimiento Volmer-Weber, la estructura de islas tridimensionales se establece desde la etapa inicial de formación de la intercara; por consiguiente, las islas tridimensionales de plata con una estructura local casi ideal fcc, son capaces de producir el modelo de difracción mostrado en la figura 4.6. La intercara, en este caso, no presenta una reconstrucción  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - \text{Ag}$ , que se observa al depositar Ag sobre sustrato  $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$  a  $200^\circ\text{C}$ . En vez de esto las películas depositadas presentan una estructura cristalina Ag-“bulk-like” (de volumen) aún para recubrimientos metálicos muy bajos.

La figura 4.8. muestra barridos PED polares tanto experimentales como teóricos para el nivel interno Ag 3d a lo largo de dos direcciones de alta simetría, para una película de plata de 2.5 ML. La modulación PED para uno y dos dominios están incluidos.

A partir de una inspección directa, es evidente que el cálculo para un único dominio no representa las modulaciones de difracción obtenidas experimentalmente. El hecho de que una película tan delgada de plata presenta bien desarrollada la estructura de cristal cúbico centrado en las caras de la plata, con dos dominios diferentes, indica que el modo de crecimiento es básicamente debido a la coexistencia de islas tridimensionales desde una primera etapa de formación de la intercara. Otro aspecto importante del crecimiento de plata sobre superficies de silicio pasivadas con arsénico, es el crecimiento preferencial de un dominio si se compara con el crecimiento de plata sobre una superficie de  $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$  [17].

<sup>6</sup> ML corresponde a “mono layer”, es decir en este caso, monocapa de sustrato depositado.

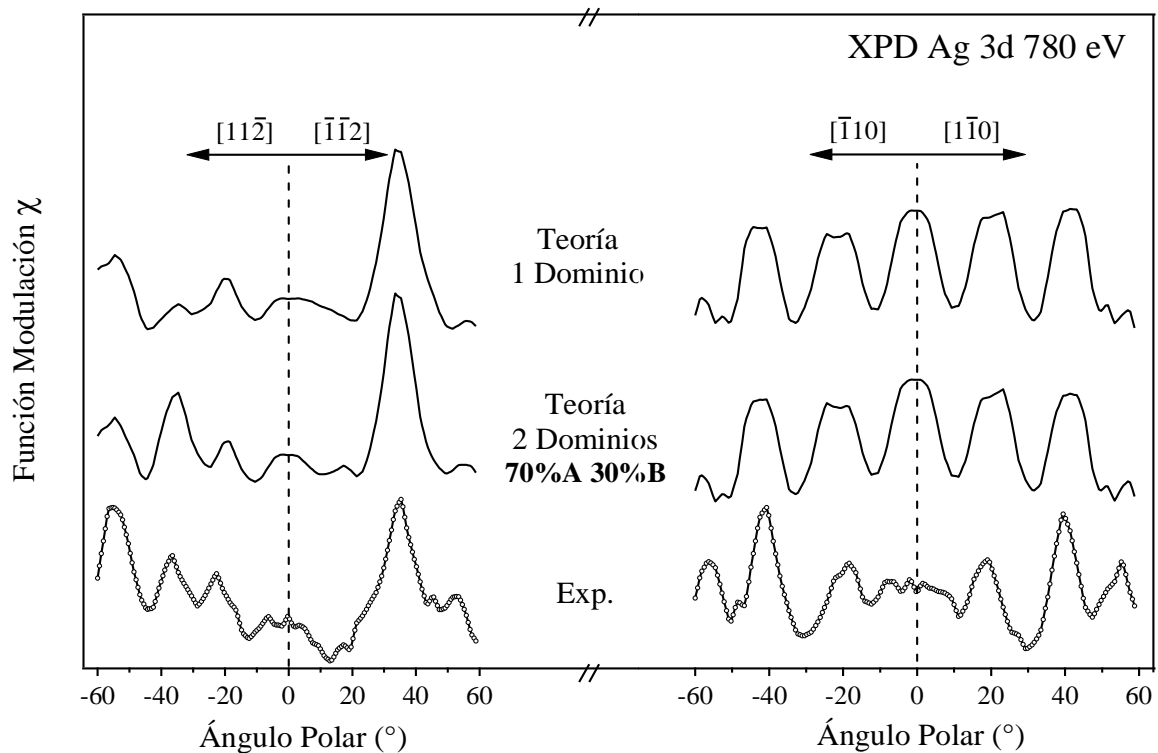


Figura 4.8. Comparación de barridos polares de Ag 3d experimentales con modelos teóricos, asumiendo la existencia de uno o dos dominios en el crecimiento de las películas.

En la figura 4.9, se comparan barridos azimutales experimentales y simulados del nivel interno Ag 3d para dos ángulos polares diferentes. Las curvas seleccionadas corresponden a ángulos polares  $36^\circ$  y  $52^\circ$  respectivamente. Estos fueron tomados para una película de 2.5 ML de plata. En realidad, los barridos azimutales muestran una simetría séxtuple no perfecta. Contrariamente los picos correspondientes al dominio de tipo A contribuyen de manera diferente a aquellos correspondientes al dominio de tipo B. Un análisis cuantitativo basado en el ajuste comparativo de un amplio conjunto de datos experimentales con curvas simuladas, muestran que la proporción real de los dominios orientados de Ag tipo A y B son aproximadamente 2:1. Esto quiere decir que el dominio tipo A es preferencial. Por tanto, los resultados indican que la saturación de los enlaces de la superficie de  $\text{Si}(111)$  con As atómico modifica el mecanismo de crecimiento de películas delgadas de Ag. En principio, una migración superficial de los átomos de Ag, junto con un aumento de la densidad de nucleación, sobre el sustrato pasivado de  $\text{Si}(111)\text{-}1\times 1$  puede promover el crecimiento preferencial de un tipo de dominio de Ag.

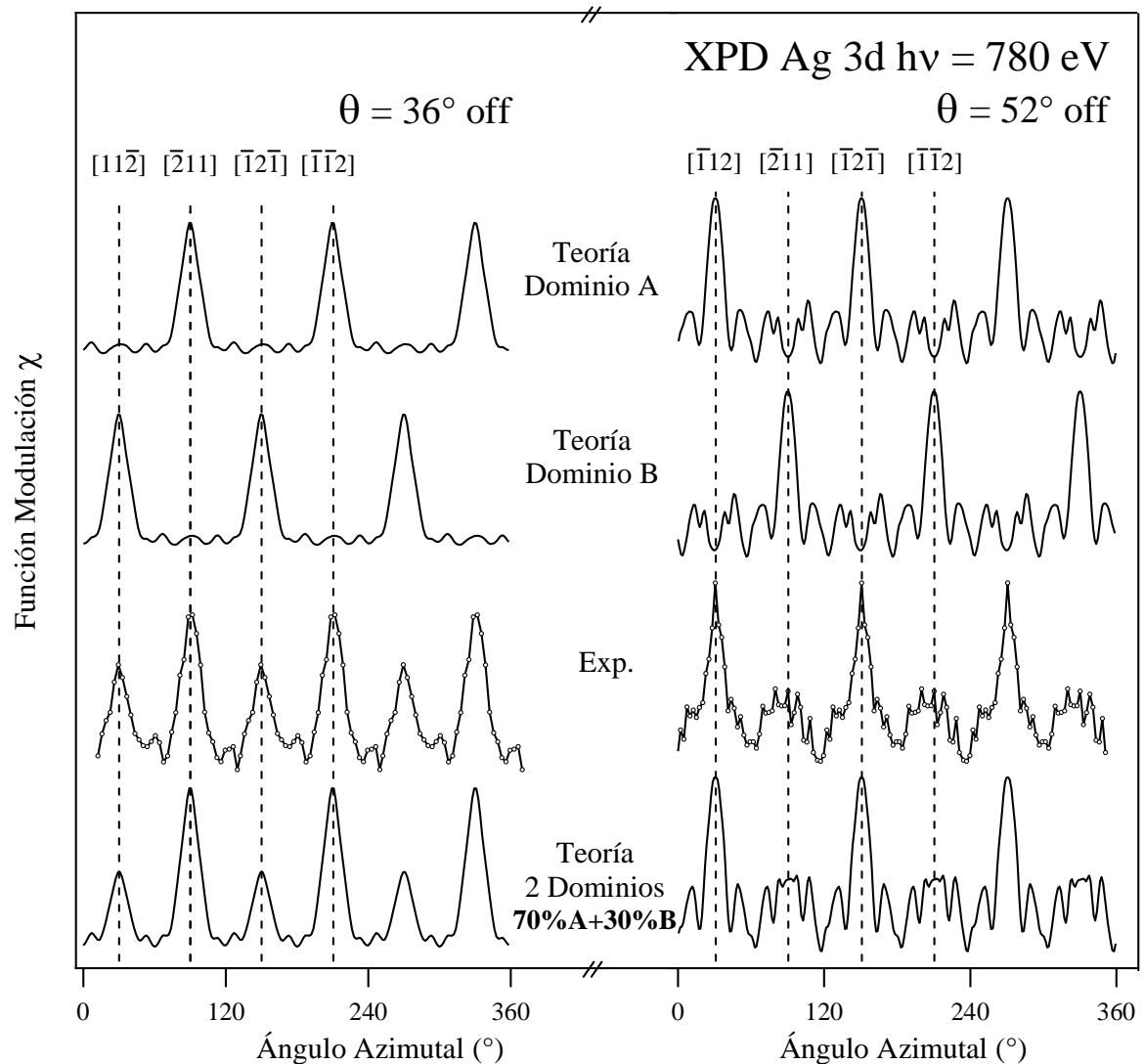


Figura 4.9. Comparación de barridos azimutales de Ag 3d experimentales con teóricos asumiendo la existencia de uno o dos dominios en el crecimiento de las películas de plata.

El modo de crecimiento y la estructura de la intercara se han estudiado empleando la técnica de difracción de fotoelectrones con barridos angulares y para altas energías cinéticas de los electrones que favorecen la dispersión hacia delante. Los resultados obtenidos muestran que la plata crece epitaxialmente con respecto al sustrato, formando islas tridimensionales con estructura de fcc casi ideales. Las películas crecen siguiendo un mecanismo Volmer-Weber incluso para recubrimientos metálicos de pocas monocapas. Se ha comprobado la coexistencia de dos dominios denominados tipo A y B, así como la ausencia de la estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag para bajo recubrimiento de plata. Cuando la superficie de silicio es pasivada con As, se favorece el crecimiento preferencial del dominio tipo A.

#### 4.4 BIBLIOGRAFÍA

1. Brillson, L. J., *Surfaces and Interfaces: Atomic-Scale Structure, Band Bending and Band Offsets*, in *Handbook on Semiconductors*, volume 1, P.T. Landsberg, Editor 1992: Amsterdam. p. 281-417.
2. Mönch, W., *Semiconductor Surfaces and Interfaces* 1995, Berlin: Springer.
3. Hasegawa, S., *Structures and electronic transport on silicon surfaces*. Progress in Surface Science. Vol. 60. 1999: Elsevier Science Ltd.
4. Takayanagi, K., Tanishiro, Y., Takahashi, M. and S. Takahashi, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1985. **3**.1502
5. Hricovini, K., Günther, R., Thiry, P., Taleb-Ibrahimi, A., Indlekofer, G., Bonnet, J. E., Dumas, P., Petroff, Y., Blase, X., Zhu, X., Louie, S. G., Chabal, Y. J. and Thiry, P. A., *Physical Review Letters*, 1993. **70**: p. 1992-1995
6. Uhrberg, R. I. G., Bringans, R. D., Olmstead, M. A., Bachrach, R. Z. and Northrup, J. E., *Physical Review B* 1987: p. 3945-3951
7. Woodruff, D. P., *Surface Science*, 2002. **500**.147
8. Gunnella, R., Bullock, E. L., Natoli, C. R., Uhrberg, R. I. G. and Johansson, L. S. O., *Surface Science*, 1996. **352-354**: p. 332-336
9. Johansson, L. S. O., Gunnella, R., Bullock, E. L., Natoli, C. R. and Uhrberg, R. I. G., *Applied Surface Science*, 1996. **104/105**.88
10. Bonnet, J. E., Martin, M. G., Avila, J., Roca, L. and Asensio, M. C., *Surface Review and Letters*, 2000. **7**,(1 & 2 ): p. 167-173
11. Perez-Dieste, V., Sanchez-Royo, J. F., Avila, J., Izquierdo, M., Roca, L., Tejeda, A. and Asensio, M. C., *Surface Science*, 2007. **601**,(3): p. 742-747
12. Perez-Dieste, V., Sanchez, J. F., Izquierdo, M., L. Roca, J. A. and Asensio, M. C., *Applied Surface Science*, 2003. **212**: p. 235-243
13. Olmstead, M. A., Bringans, R. D., Uhrberg, R. I. G. and Bachrach, R. Z., *Physical Review B*, 1986. **34**: p. 6041-6044
14. Pantín, V., Avila, J., Dávila, M. E., Bonnet, J. and Asensio, M. C., *Photoelectron diffraction study of Ag growth mediated by arsenic layer on Si(111)1x1*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004. **137-140**: p. 155-160
15. Sanchez-Royo, J. F., Avila, J., Perez-Dieste, V., de Seta, M. and Asensio, M. C., *Two-domains bulklike Fermi surface of Ag films deposited onto Si(111)-(7x7)*. *Phys. Rev. B*, 2002. **66**.035401
16. Bauer, E., *Epitaxy of Metals on Metals*. *Applied Surface Science*, 1982. **11/12**.479
17. Sumitomo, K., Kobayashi, T., Shoji, F., Oura, K. and Katayama, I., *Hydrogen-mediated epitaxy of Ag on Si(111) as studied by low-energy ion scattering*. *Physical Review Letters*, 1991. **66**,(9): p. 1193



## CAPÍTULO V

# GRAFITO: ESTUDIO POR FOTOEMISIÓN

### 5.1. INTRODUCCIÓN

Para introducir el grafito, es necesario referirse al elemento carbono: el grafito es una de sus *formas alotrópicas*<sup>1</sup> [1]. Del grafito sorprende la gran variedad de materiales que pueden elaborarse a partir de su estructura básica, tales como fibras extraordinariamente fuertes, lubricantes, barreras a prueba de gases y adsorbentes de gases. Todos estos materiales tienen una característica en común: se fundamentan en el enlace de tipo  $sp^2$  que forman los átomos de carbono para constituir grafito, es decir en su *estructura atómica*.

El término “grafito” define un material ideal con una estructura ideal sin defecto alguno. No obstante se utiliza de forma habitual, aunque incorrecta, para describir materiales grafiticos. Estos materiales pueden ser, bien “*carbonos grafiticos*”, es decir, materiales de carbono con la estructura del grafito pero con un cierto número de defectos estructurales, bien “*carbonos no grafiticos*”, que son materiales con átomos de carbono dispuestos en redes planas hexagonales como en la estructura del grafito, pero con falta de orden cristalográfico en la dirección vertical  $\vec{c}$  [1]. Esta es una diferencia fundamental entre estos dos grupos de materiales, que poseen diferentes propiedades y aplicaciones.

En las últimas décadas ha habido múltiples grupos de investigación y un gran número de publicaciones científicas relacionadas con el magnetismo observado en muestras derivadas de carbono. La producción de imanes a partir de materiales cuya estructura electrónica se

---

<sup>1</sup> El término “*alotropía*” fue introducido por Berzelius para designar la apariencia que tiene un elemento en diferentes estados que se diferencian por poseer propiedades diferentes. Esta definición no es demasiado precisa debido a las numerosas interpretaciones que pueden darse a las “diferentes propiedades”. La alotropía se considera un término que cubre los diferentes estados físicos de la materia, también isomería y polimorfismo, y, en este sentido, puede parecer un término innecesario y sin significado preciso en la nomenclatura química. Mientras un estudio exhaustivo de las diferentes propiedades de la materia originadas por un cierto fenómeno puede ayudarnos a comprender el fenómeno en sí, es erróneo definir un fenómeno por sus efectos, especialmente cuando sus efectos no son específicos ni característicos. Una mejor definición debe basarse en las causas del fenómeno; así, las posibles causas de la alotropía pueden ser tanto una variación en la estructura intramolecular como un cambio en la asociación intermolecular de los elementos.

compone únicamente de electrones  $s$  y  $p$ , sin elementos metálicos, resulta beneficioso para un gran número de aplicaciones tecnológicas pero hasta hace relativamente poco tiempo solamente se conseguían a muy baja temperatura; pero resultaban poco prácticos para aplicaciones de uso frecuente: coches, ordenadores, cascos para escuchar música, etc. Tradicionalmente se han empleado imanes con algún elemento metálico, es decir, con electrones  $d$  y  $f$  que sí presentan magnetismo a temperatura ambiente.

El descubrimiento de imanes basados en elementos no metálicos que presentan magnetismo a temperatura ambiente se ha convertido en un tema con valor añadido científico-tecnológico; son más ligeros y más económicos que los imanes metálicos; y al ser aislantes las pérdidas energéticas se reducen. Se había descubierto magnetismo en fulerenos y compuestos, aunque nunca en muestras de grafito sin tratamiento alguno. Este capítulo estudia algunas muestras de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG<sup>2</sup>) que presentan magnetismo a temperatura ambiente.

El origen de las propiedades magnéticas se encuentra en la estructura electrónica de los materiales; este es el motivo de aplicar la fotoemisión al estudio de este tipo de muestras, para explicar, por un lado qué ocurre a nivel electrónico, qué tienen de diferente respecto al grafito normal y por otro lado cuál es la causa electrónica de que dos muestras supuestamente iguales tengan diferente carácter, metálico y semiconductor.

Asimismo, los defectos presentes en la estructura cristalina pueden jugar un papel importante en las propiedades electrónicas del material; por este motivo y de acuerdo a la literatura, se describe en el punto 5.3.4. la influencia que pueden tener las terminaciones de la superficie en la estructura electrónica.

Tras los resultados obtenidos en medidas de propiedades de transporte de varias muestras de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) [2-4], y hallar que dos de las muestras manifiestan diferente carácter metálico y semiconductor [5], surge la necesidad de investigar cómo las diferencias en las propiedades de transporte encontradas entre ambas muestras que al fin y al cabo, son de grafito, se ven reflejadas en la estructura de bandas de sus electrones.

Tras describir someramente la estructura atómica del polimorfo del carbono protagonista de este capítulo de la memoria, *el grafito*, se clasifica el grafito en función de su origen natural o sintético y se definen las imperfecciones más habituales en el grafito, que son decisivas a la hora de caracterizar su estructura electrónica.

También, se realiza un análisis en profundidad en el punto K del espacio recíproco de varias muestras de grafito con diferente procedimiento de síntesis, así como en las proximidades del nivel de Fermi.

Después de realizar una comparación cuidadosa entre dos muestras HOPG que tienen origen diferente, se postula la existencia de un estado electrónico adicional en la muestra de carácter metálico. También se discute la relación entre: los estados electrónicos en el nivel de

---

<sup>2</sup> HOPG: Acrónimo tomado del nombre inglés del grafito pirolítico: Highly Oriented Pyrolytic Graphite (Grafito Pirolítico Altamente Orientado).



Fermi, el desorden y el carácter metálico de las muestras.

En las mismas muestras HOPG estudiadas aparecen estados electrónicos no dispersivos previamente descritos en la literatura para otras muestras de grafito [6, 7]. Se han planteado diversas hipótesis para explicar la naturaleza de estos estados electrónicos anómalos. Para descubrir el origen de los estados no dispersivos hallados en las muestras HOPG, en este capítulo comparamos las medidas realizadas en las muestras HOPG metálica y semiconductora con grafito monocristalino y grafito monocristalino crecido epitaxialmente sobre muestras de  $6H-SiC(0001)$

## 5.2. CARBONO: ESTRUCTURA ATÓMICA Y DISTRIBUCIÓN ELECTRÓNICA

La distribución electrónica en la capa de valencia del carbono es responsable de su capacidad de combinación química y de la existencia de sus diferentes formas alotrópicas.

En total, el carbono tiene seis electrones a su alrededor; éstos, ocupan los orbitales  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$  dando lugar a la configuración electrónica fundamental  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Los electrones  $1s$  más internos están fuertemente unidos al átomo, mientras que la unión de los cuatro electrones  $2s$  y  $2p$  de la capa de valencia, que son los que en este caso nos interesan, es más débil. En la fase cristalina, estos electrones dan lugar a los orbitales direccionales  $2s, 2p_x, 2p_y$  y  $2p_z$ .

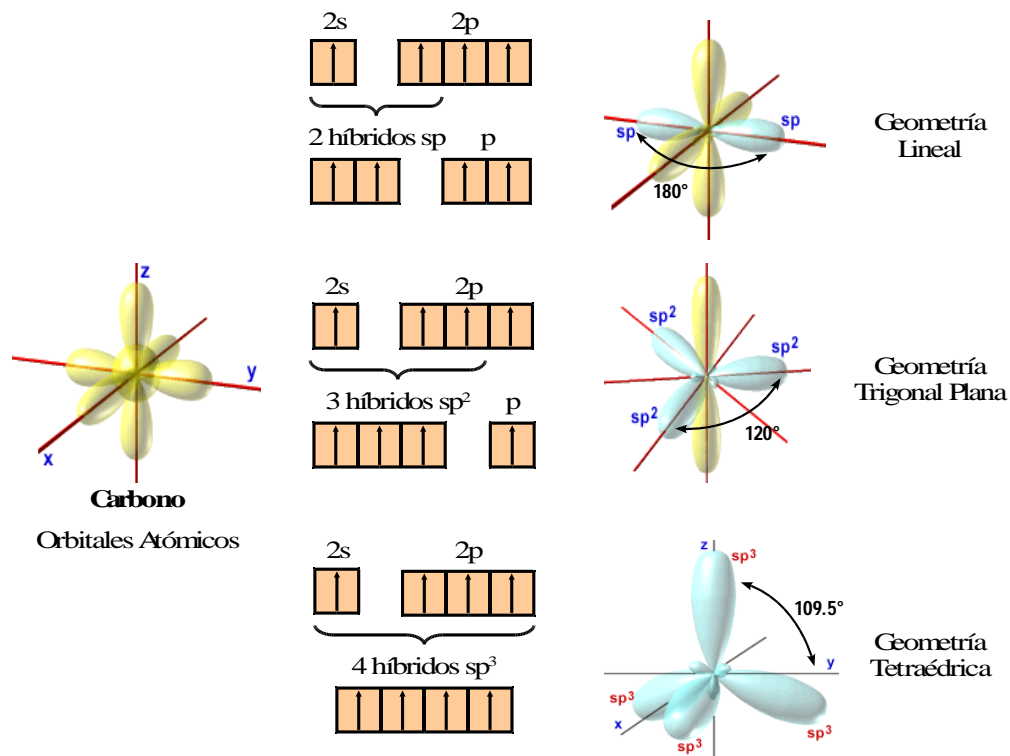


Figura 5.1. Geometría de los orbitales atómicos e híbridos en el carbono.

Debido a la mínima diferencia de energía que existe entre los orbitales  $2s$  y  $2p$  se produce una combinación de orbitales atómicos llamada *hibridación*. Cuando participan un electrón  $s$  y dos electrones  $p$ , se conoce como *hibridación  $sp^2$* , que es la hibridación presente en el grafito. La configuración electrónica del carbono permite diferentes tipos de enlaces covalentes ya que el carbono puede hibridarse de varias formas como se representa en la figura 5.1.

Dimensionalidad Física y Número de Coordinación (z)	Enlace Químico Típico			Fases en el Estado Sólido
	Hibridación	Longitud (Å)	Energía (eV · mol <sup>-1</sup> )	
3 D (estructuras tetraédricas, z = 4)	$sp^3$	1.54	15	Diamante
2 D (estructuras laminares, z = 3)	$sp^2$	1.40	25	Grafito (superficie plana)
1 D (cadenas, z = 2)	$sp$	1.21	35	Carbinos

Tabla I: Clasificación esquemática de las diferentes formas de Carbono [8]

El carbono se puede hibridar de tres formas diferentes, dando lugar a diferentes tipos de enlace químico en función del *Número de Coordinación* que tiene el átomo de carbono ( $z = 4, 3$  o  $2$ ) en el estado sólido. Las estructuras cristalográficas atómicas y moleculares de las diferentes formas de carbono están directamente relacionadas con la *dimensionalidad de la red* (1D, 2D, 3D), el *número de coordinación* y la *hibridación de los orbitales* (véase la tabla I).

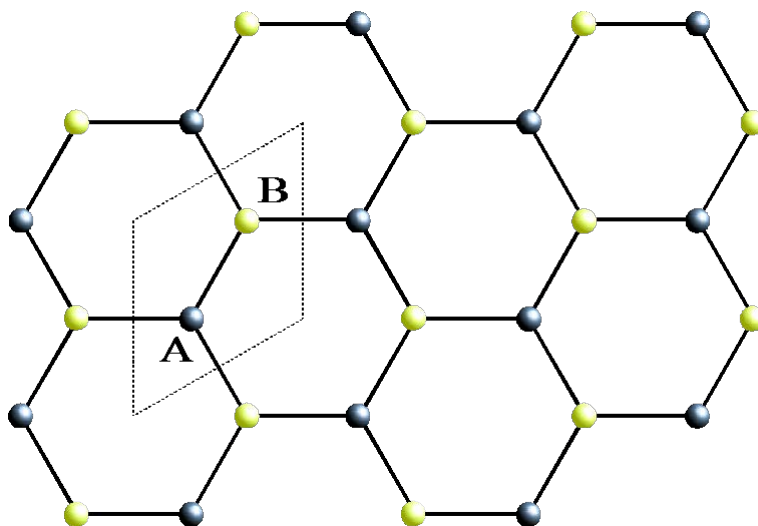


Figura 5.2. Red cristalina bidimensional del Grafito En la figura vemos una lámina de grafito o grafeno. Mediante línea de puntos aparece destacada la celda unidad de la red hexagonal bidimensional que contiene los dos átomos no equivalentes.

En el caso particular que nos interesa, el grafito, los átomos de carbono forman un sistema plano de anillos hexagonales condensados que dan lugar a láminas paralelas entre sí

conocidas como *láminas de grafeno*<sup>3</sup>, como se ve en la figura 5.2.

La unión de los átomos de carbono en el grafeno, es equidistante y coplanar, con una separación de  $120^\circ$ . La hibridación es de tipo  $sp^2$ . Los electrones participantes en la hibridación  $sp^2$  son responsables del enlace sencillo de tipo  $\sigma$  con los tres átomos vecinos más cercanos. En esta hibridación, participan un orbital de tipo  $s$  y dos orbitales direccionales de tipo  $p$  ( $p_x$  y  $p_y$ ), los orbitales  $p_z$  restantes forman un orbital  $\pi$  perpendicular al plano.

El electrón contenido en este orbital  $p_z$  es el responsable del débil enlace de tipo *Van der Waals*<sup>4</sup> que mantiene unidos los planos de grafeno. Este electrón es capaz de moverse tanto dentro del plano como perpendicularmente a él. La estructura electrónica de estas láminas corresponde a la de un semiconductor de “gap” cero; es decir, existe un punto de contacto entre las bandas  $\pi$  de valencia y de conducción. Aunque si se considera la estructura electrónica tridimensional del grafito hexagonal ideal, el punto de contacto consiste en un pequeño solapamiento de las bandas  $\pi$ , equivalente a la estructura electrónica de un semimetal [10].

La característica más destacada del grafito es su *anisotropía* que afecta tanto a nivel estructural como a sus propiedades electrónicas. Los diferentes tipos de enlace que presenta dan como resultado que la distancia C-C *intraplanar* sea mucho menor que la distancia C-C *interplanar*. Por este motivo y de forma aproximada, la interacción electrónica entre los planos puede considerarse despreciable a la hora de evaluar sus propiedades. Debido a esto, la gran mayoría de los modelos empleados para estudiar la estructura electrónica del grafito se basan en una *aproximación en dos dimensiones*, es necesario conocer la red real y la red recíproca del grafito bidimensional.

Ciertos cambios topológicos provocan la curvatura de la superficie en algunas de las formas alotrópicas del carbono [11]. El número de enlaces en un determinado anillo o los ángulos de estos enlaces son ejemplos de estos cambios. La curvatura en fullerenos o nanotubos se origina por un proceso de re-hibridación que induce una cierta cantidad de carácter  $\sigma$  en un orbital de tipo  $\pi$ , lo que modifica su carácter aromático.

El enlace químico resulta ser un criterio adecuado para clasificar las propiedades físicas que dependen del tipo de enlace y de su energía: Un enlace simple de tipo  $\sigma$  basta para caracterizar las propiedades estructurales, térmicas y mecánicas, mientras que la presencia de orbitales  $\pi$  es decisiva a la hora de hablar de propiedades magnéticas y electrónicas. En consecuencia, este trabajo se centra fundamentalmente en el estudio de las bandas  $\pi$  del grafito.

---

<sup>3</sup> El término “grafeno” designa una sola lámina de átomos de carbono con estructura de anillo de benceno, que se utiliza para describir las propiedades de muchos de los materiales basados en carbono, tales como grafito, fullerenos, nanotubos, etc. Se creía que el grafeno no existía libre, ya que es inestable y se asociaba solamente a la formación de estructuras curvas de carbono (fullerenos, nanotubos, etc.)[9]

<sup>4</sup> Describe la atracción que sufren los átomos no cargados a causa de los dipolos que aparecen esporádicamente en su interior.

### 5.2.1. Grafito Pirolítico

El *grafito pirolítico* es una variedad de grafito con un alto grado de orientación cristalográfica preferencial del eje c perpendicular a las láminas de grafeno [12]. De origen sintético, es un material cristalino que puede presentar diversos grados de ordenación estructural. Las dimensiones de los policristales, la orientación preferente de cada dominio y su nivel de porosidad cambian y cada uno de estos factores influye en las propiedades del material.

En los últimos años, se han producido masivamente especímenes de grafito pirolítico por medio de procesos de descomposición térmica de un gas rico en carbono sobre un sustrato refractario a temperaturas del orden de 2500 °C (Deposición química en fase vapor, CVD<sup>5</sup>) o bien por *grafitización* de carbono pirolítico (véase la figura 5.3), siendo este último método el más habitual.

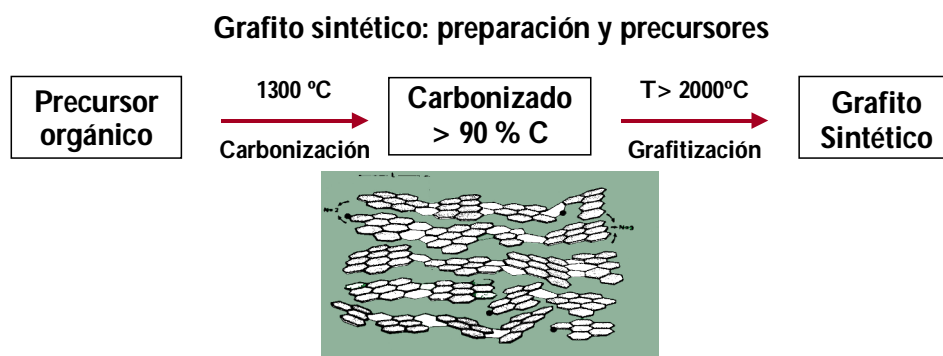


Figura 5.3. Esquema de la preparación del grafito sintético mediante un proceso de carbonización - grafitización<sup>6</sup> por recocido en horno.

Los depósitos que se generan son policristalinos, con un alto grado de orientación preferencial respecto al eje c: Los planos de grafeno tienden a alinearse de forma paralela a la superficie de deposición. Las unidades cristalinas individuales o "*crystallites*", se agrupan en zonas poligonales o granos conectados por bordes inclinados; se producen así unas láminas "arrugadas" cuyo empaquetamiento alcanza una densidad próxima a la teórica ( $d_{\text{teórica}} = 2.25 \text{ g/cm}^3$ ). En cierto modo, la orientación preferencial que presenta, transfiere la anisotropía cristalina intrínseca a las propiedades de volumen del grafito pirolítico; de esta forma, podemos utilizar este material para investigar las propiedades de transporte tanto en las láminas de grafeno como en la dirección perpendicular (eje c).

En función del grado de orden cristalino, los grafitos pirolíticos pueden presentar estructuras "casi ideales", estructuras "ordenadas" (o *grafitizadas*) y estructuras *turbostráticas*, estos últimos, son grafitos cuyos planos están arbitrariamente rotados unos respecto a otros, e incluso con diferentes grados de inclinación y por tanto sin evidencia de orden tridimensional.

<sup>5</sup> CVD es un acrónimo tomado del inglés que significa "Chemical Vapor Deposition".

<sup>6</sup> La diferencia entre la carbonización y la grafitización radica en la temperatura que empleemos: a mayor temperatura de recocido, mayor perfección estructural en los cristales de grafito sintético obtenido.

Según se deduce de los estudios de rayos X, estas estructuras tubostráticas pueden desviarse del modelo del monocristal en términos del espacio entre láminas, tamaño de las unidades cristalinas y alineamiento respecto al eje c. Medidas de conductividad térmica a baja temperatura muestran que existen importantes diferencias en el comportamiento de los grafitos pirolíticos en función de si son turbostráticos, grafitizados o casi ideales. Parece ser que la distancia interplanar, o lo que es lo mismo el grado de desorden en el apilamiento, juega un papel importante a este respecto [13].

El grafito turbostrático presenta desorden en el apilamiento de los planos de grafeno, el espacio interlamilar no es constante. Cuando esto ocurre, las láminas de grafeno dejan de estar correlacionadas y poseen un tamaño medio finito. Se ha postulado que la estructura de las láminas en el grafito turbostrático podría ser completamente resonante, es decir, todos los enlaces carbono-carbono tendrían la misma longitud; y esto cambiaría algunas de sus propiedades, como por ejemplo, la resistencia al paso de la corriente eléctrica que sería menor en el grafito turbostrático que en el grafito ordinario [14].

#### 5.2.1.1. Grafito Pirolítico Altamente Orientado (HOPG)

El *grafito pirolítico altamente orientado* es un grafito pirolítico con una dispersión angular del eje c de las unidades cristalinas (o *crystallites*) de menos de  $1^\circ$  [12].

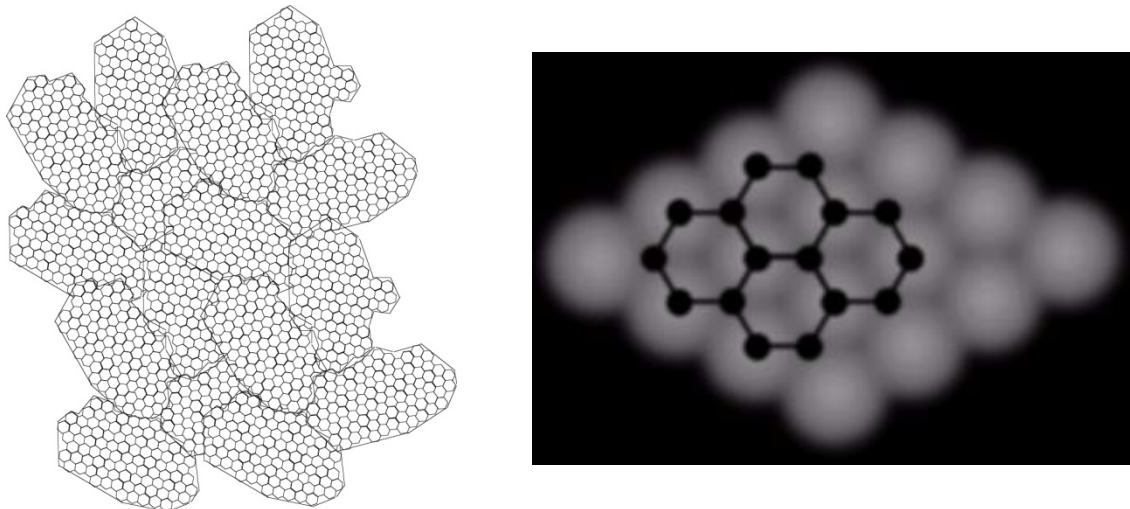


Figura 5.4. (a) Dominios en Grafito Pirolítico Altamente Orientado, (b) Imagen de STM<sup>7</sup> típica de una superficie de Grafito Pirolítico Altamente Orientado. Sobrepuesto aparece un fragmento de la estructura del Grafeno.

Estos materiales se producen por *deposición pirolítica*<sup>8</sup> y se grafitizan a temperaturas próximas a  $3000^\circ\text{C}$ . El HOPG comercial se produce habitualmente mediante calentamiento a aproximadamente  $3300\text{ K}$ . La densidad y la orientación preferente de los depósitos están fuertemente influenciadas por las condiciones experimentales de deposición. La densidad

<sup>7</sup> STM: Acrónimo inglés de "Scanning Tunneling Microscopy" (microscopio de efecto túnel)

<sup>8</sup> Cuando hablamos de *deposición pirolítica*, nos referimos a la síntesis de grafito altamente orientado en condiciones de alta presión y temperatura a partir de compuestos volátiles de carbono.

oscila mucho, puede ser tan baja como  $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$  en los depósitos isotrópicos o cercana a la de un monocristal ( $2.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ ) en materiales altamente anisotrópicos, especialmente cuando han sido recocidos a muy altas temperaturas o bajo presión. Son materiales prácticamente libres de porosidades.

El grafito pirolítico altamente orientado o HOPG, es una forma de carbono de alta pureza cuya superficie es plana y renovable. Es un material no polar. A causa de su estructura laminar, puede ser fácilmente exfoliado mediante el proceso de “clivado” o “clivaje”. En los experimentos realizados para confeccionar este trabajo, se utilizó el procedimiento habitual que se emplea en condiciones de ultra alto vacío (UHV) para eliminar la capa más superficial que puede presentar contaminación. Esta práctica consiste en aplicar un fragmento de papel adhesivo sobre la superficie de la muestra de HOPG y eliminarlo tirando rápidamente de él. Todo lo aquí descrito se realiza dentro del sistema experimental en condiciones de UHV ( $\approx 10^{-10} - 10^{-11} \text{ mbar}$ ). De esta forma, el adhesivo se lleva consigo unas cuantas láminas de grafeno, y se genera una superficie limpia, esencial para obtener resultados experimentales relacionados con las propiedades inherentes del material a estudio.

### 5.2.2. Grafito Monocristalino

Cuando hablamos de un monocristal, nos referimos a un sólido cristalino cuya red cristalina es continua hasta límite de la muestra, y en el que no existen bordes de grano. Es el opuesto a una muestra policristalina, que está constituida por un cierto número de unidades cristalinas.

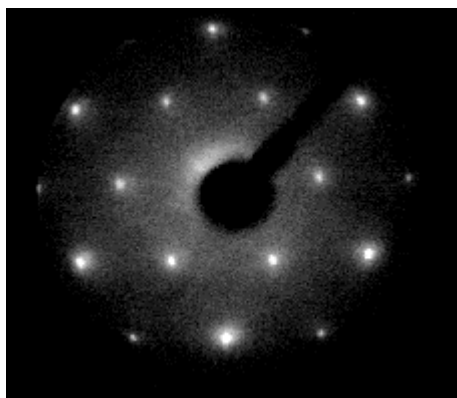


Figura 5.5. Imagen LEED de una muestra de grafito monocristalino, se ven los puntos distintivos de su red recíproca.

A causa de las deformaciones provocadas por las impurezas, de la movilidad de los defectos cristalográficos y demás efectos entrópicos en la microestructura del sólido, los monocristales con un tamaño adecuado son extremadamente raros en la naturaleza y son difíciles de producir incluso en el laboratorio. Los bordes de grano pueden tener efectos muy importantes en las propiedades físicas de un material, por este motivo, los monocristales son de gran interés industrial y científico.

Cabe destacar que las propiedades de un material “real” son considerablemente diferentes de las del monocristal “ideal” de grafito ya que están controladas por la orientación predominante de las “*crystallites*”, por la porosidad, los defectos estructurales y otros factores.

Como resultado, se produce una gran variación en el rango de estas propiedades dependiendo del tipo de grafito considerado [15].

Uno de estos monocristales se empleó para comparar las medidas de fotoemisión resuelta en ángulo tomadas sobre las muestras HOPG en estudio, de esta forma se evidencian las diferencias que aporta el desorden azimutal en la estructura electrónica.

### 5.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE

Las primeras predicciones de magnetismo en compuestos que contienen átomos de carbono se hicieron sobre moléculas orgánicas y se atribuye a H. McConnell en los años 60 [16, 17], la idea original se conoce hoy día como el "*modelo McConnell-II*", y se interpreta de acuerdo a la ortogonalidad de orbitales magnéticos para alcanzar un intercambio ferromagnético, es decir, un intercambio de espines con densidad positiva de espín en un radical y densidad negativa en otro radical. [18].

Se sabe que la causa del ferromagnetismo es una interacción de intercambio. Si tenemos dos átomos  $A$  y  $B$  separados una distancia  $R$  y con espines  $S_A$  y  $S_B$  respectivamente, su interacción puede expresarse mediante el *Hamiltoniano de Hizenberg*.

$$H_{\text{intercambio}} = I_{AB}(R)(S_A S_B) \quad (5.1)$$

Dónde  $S_A$  y  $S_B$  son operadores de espín y  $I_{AB}$  es una integral de intercambio. El signo de  $I_{AB}(R)$  determina el tipo de interacción:

- ✓ Si  $I_{AB}(R) > 0$ , la interacción es *antiferromagnética* y el sistema tiene un espín  $S = S_A - S_B$  en el estado fundamental.
- ✓ Si  $S_A = S_B$ , entonces la interacción es nula  $S = 0$  y el sistema es *diamagnético*.
- ✓ Si  $I_{AB}(R) < 0$ , la interacción es *ferromagnética* y la molécula tendrá un espín  $S = S_A + S_B$  y el momento magnético del sistema estará representado por la suma de los momentos magnéticos de sus elementos.

Para que se produzca este intercambio, los átomos deben ser *paramagnéticos* y la interacción que se dé entre ellos debe ser ferromagnética. Estas condiciones se producen en los átomos con electrones  $d$  y  $f$ , como por ejemplo, en los metales de transición.

Ahora, cabe preguntarse si se pueden dar estas condiciones en compuestos de carbono, a pesar de que la interacción de intercambio entre dos espines sea antiferromagnética. Si la disposición atómica permite que los radicales estén ubicados de forma "inalterable", se puede dar ferromagnetismo.

En la figura 5.6., vemos un ejemplo ilustrativo: se muestra una cadena de radicales

orgánicos que interaccionan antiferromagnéticamente (círculos blancos), los espines de los átomos vecinos son opuestos, y, por ello, los espines en la cadena de círculos blancos están compensados.

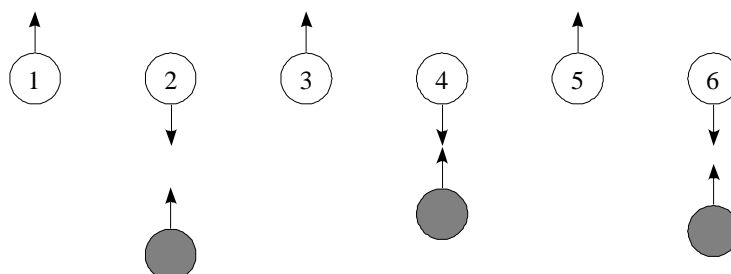


Figura 5.6. Representación teórica de la interacción de espines de electrones desapareados en radicales orgánicos (adaptada de la referencia [19])

Si ahora, los radicales de color blanco mostrados en la figura 5.6 se unen alternativamente a otros radicales (círculos grises), la interacción por pares blanco-gris vuelve a ser antiferromagnética. Pero como los espines de los radicales de color gris tienen todos la misma dirección (en este caso hacia arriba, “up”), una molécula lo suficientemente grande tendrá un espín no compensado (y por tanto momento magnético) que será proporcional a su longitud en el estado fundamental (en una disposición como la mostrada).

La evidencia experimental de ferromagnetismo en estos compuestos llegó con el descubrimiento de los primeros organometálicos ferromagnéticos. Entre los compuestos estudiados, se incluye el primer imán organometálico a temperatura ambiente [20], que presentaba una temperatura de Curie<sup>9</sup> de  $370\text{ K}$ .

Teniendo en cuenta estos resultados y sabiendo que no hay leyes físicas que prohíban la existencia de un ferroimán a temperatura ambiente en materiales que sólo contienen electrones de tipo *s* y *p*, *a priori*, no hay motivos para negar su existencia.

Así, en el siguiente punto del capítulo, serán revisados algunos trabajos de relevancia que sugieren la existencia de orden magnético en estructuras basadas en carbono y analizan su origen. Las muestras estudiadas presentan un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente no relacionado con impurezas magnéticas.

### 5.3.1. Orden Magnético en Materiales Basados en Carbono

No se ha encontrado qué unidad estructural produce el ferromagnetismo en los compuestos orgánicos sin elementos metálicos que les transmitan comportamiento ferromagnético incluso a temperatura ambiente. Por otro lado, el análisis de numerosos

<sup>9</sup> Por encima de temperatura de Curie  $T_c$ , un material ferromagnético pierde su capacidad para mantener una magnetización neta en ausencia de un campo magnético. Por debajo de este punto, los momentos magnéticos de estos materiales están parcialmente alineados; al aumentar la temperatura, las fluctuaciones térmicas van destruyendo esta alineación hasta que la magnetización se hace cero al alcanzar  $T_c$  y el material se vuelve paramagnético.



resultados experimentales muestran que este comportamiento no puede explicarse sin admitir que el carbono ferromagnético existe. Esto apoya las predicciones teóricas que dicen que las inestabilidades electrónicas en carbono puro pueden dar lugar a superconductividad y ferromagnetismo a temperatura ambiente.

Las primeras evidencias sobre la existencia de ferroimanes de carbono con magnetización espontánea a temperatura ambiente fueron publicadas por Murata *et al.* [21, 22], y por Tanaka *et al.* [23] ya en los años 90. En alguno de estos trabajos, los materiales de carbono mostraban una magnetización de saturación elevada para un imán no metálico [22] [una décima parte de la magnetización de saturación de la magnetita ( $Fe_3O_4$ )].

En la referencia [23], se midieron las propiedades magnéticas de dos muestras de carbono pirolítico<sup>10</sup> procesadas de forma independiente a partir de *adamantano* ( $C_{10}H_{16}$ ) mediante CVD a  $1000^\circ C$ . La concentración de impurezas magnéticas estaba por debajo del límite de detección, así descartaban una posible influencia extrínseca en la señal ferromagnética. Como resultado, se obtenían curvas de histéresis de magnetización ( $M$  vs.  $H$ ) tanto a baja como a alta temperatura en las dos muestras. No obstante, de una a otra, las propiedades magnéticas se diferenciaban en un orden de magnitud, poniendo en evidencia la importancia de su procesado. En ambos casos, se observó un comportamiento superparamagnético, o incluso ferromagnético, que se relaciona probablemente a la existencia de dominios ricos en espines. Medidas de resonancia de espín electrónica (ESR)<sup>11</sup> revelan una posible mezcla de espines de tipo  $sp^2$  y  $sp^3$  provocada por el esqueleto molecular del adamantano, que sólo contiene carbono de tipo  $sp^3$ .

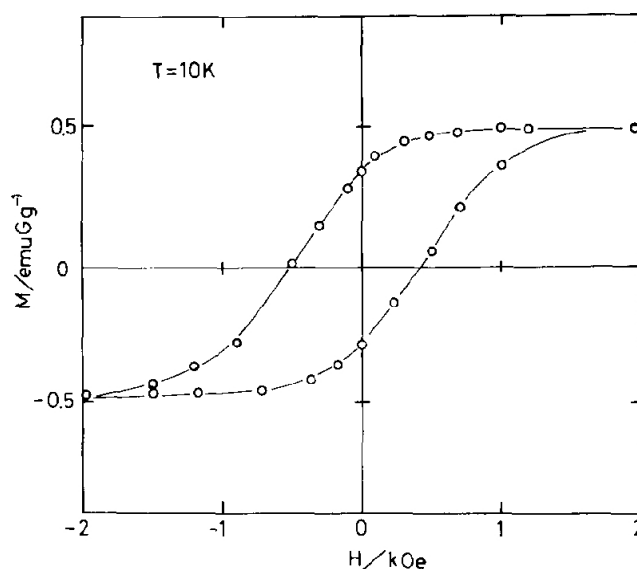


Figura 5.7. Curva de histéresis de magnetización con el campo magnético de carbono

<sup>10</sup> El carbono pirolítico posee una estructura altamente orientada, se piroliza a temperaturas relativamente bajas (600-1300 °C) y contiene un gran número de electrones desapareados.

<sup>11</sup> ESR, acrónimo de "Electronic Spin Resonance", en castellano Resonancia de Espín Electrónico.

pirolítico a 10 K [24].

En la figura 5.7., vemos un ejemplo de curva de histéresis de magnetización en carbono pirolítico obtenido a partir de adamantano mediante CVD. Este material contiene un gran número de electrones desapareados a causa de los defectos estructurales en el esqueleto de grafito [24]. Se plantea que estos electrones son los que producen el ferromagnetismo en el carbono pirolítico debido a la interacción entre los espines de los electrones desapareados presentes.

Se realizaron trabajos interesantes en el tema, aunque la evidencia llegó con la publicación del descubrimiento accidental de ferromagnetismo en muestras de fullereno polimerizado [25, 26], estudio motivado por un trabajo precedente sobre el comportamiento ferromagnético de muestras HOPG [27]. En la referencia [26] se estudia la fase romboédrica bidimensional del fullereno polimerizado altamente orientado ( $Rh-C_{60}$ ). Esta fase se parece al grafito pirolítico altamente orientado pero con láminas de fullerenos unidos mediante enlaces covalentes sustituyendo a las láminas de *grafeno*. Cuando se obtiene a temperaturas por debajo de los 923 K, el compuesto resulta ser semiconductor; mientras que si aumentamos la temperatura de polimerización se produce una transición a un estado metálico.

Es innegable que tanto la evidencia clara de la existencia de orden magnético a temperatura ambiente en una estructura de carbono libre de metales, como un método sencillo para producirlo es de interés fundamental para un gran número de disciplinas.

Aunque el origen del ferromagnetismo en materiales de carbono todavía no está claro. La evidencia experimental indica que no se debe a impurezas magnéticas. Y si es de origen intrínseco, podría relacionarse con una mezcla de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ , en los que los electrones desapareados de los átomos de carbono  $sp^2$  pueden alinearse ferromagnéticamente. Esta mezcla de las estructuras de grafito y diamante es la base del modelo de carbono ferromagnético propuesto en la referencia [28]. Se ha predicho que tanto ferromagnetismo como superconductividad pueden aparecer en las láminas de grafeno en algunas regiones con determinados defectos topológicos [29].

Así, en todos los estudios realizados a este respecto *se atribuye un origen intrínseco al ferromagnetismo hallado en materiales carbonosos*. Se especula que su procedencia está en alineamiento ferromagnético de espines de electrones desapareados. La presencia de estos electrones se atribuye bien a defectos estructurales producidos durante su síntesis, bien a una mezcla de átomos de carbono con diferente hibridación que depende del material del que se derive.

Recientemente, se ha presentado un estudio de espectromicroscopía en películas delgadas de carbono bombardeado con protones [30]. En dicho estudio se emplearon dos láminas delgadas de carbono; una de ellas era una película de carbono desordenado y la otra parcialmente grafitizada. Mediante el bombardeo, se generan puntos magnéticos ("*spots*") de tamaño micrométrico sobre los que se midió el dicroísmo circular magnético de rayos X

(XMCD)<sup>12</sup> [31, 32] utilizando un microscopio de transmisión de rayos X (STXM)<sup>13</sup>. En este estudio se demuestra que la irradiación con protones conduce a la aparición de *orden ferromagnético* en el carbono que se origina en la polarización del espín de sus electrones  $\pi$ . La diferencia entre las dos muestras es la intensidad de la señal de dicroísmo circular magnético, que es mayor en la muestra parcialmente grafitizada. La magnetización en la película de carbono parcialmente grafitizada presenta un marcado eje magnético paralelo a la superficie, lo que confirma el papel de los electrones  $\pi$  en el magnetismo del carbono: un orden mayor en los enlaces  $\pi$ , conduce a un valor más grande y más anisotrópico del momento angular orbital, y en consecuencia se produce una mayor anisotropía en la magnetización.

Ahora se estudia el papel que juega el hidrógeno en el origen del orden magnético en el carbono. A la energía a la que se produce el bombardeo, únicamente una pequeña cantidad de protones es capturada en las láminas de carbono. Por tanto, si el hidrógeno fuese un ingrediente necesario para provocar orden magnético en el carbono, debería ser el hidrógeno *ya presente* en la muestra, como ya se midió en muestras HOPG [33]. La disociación de este hidrógeno junto con los enlaces hidrógeno-defecto atómico de la red, pueden ser importantes en el orden magnético observado.

El magnetismo en el grafito se trata a continuación con el objetivo de establecer una correlación entre la estructura electrónica y el ferromagnetismo presente en muestras HOPG con diferente origen y condiciones de síntesis.

### 5.3.2. Magnetismo en Grafito

En este punto del capítulo se discuten algunas propiedades del grafito condicionadas por el movimiento y distribución de los electrones dentro del sólido.

La estructura atómica altamente *anisotrópica* del grafito ocasiona un transporte electrónico y/o del calor relativamente lento en el plano de hexágonos de carbono. En disposiciones de este tipo la conducción (tanto eléctrica como calorífica) es mucho más eficaz en los planos que contienen los enlaces covalentes  $sp^2$  que en la dirección perpendicular a estos planos.

Este movimiento electrónico anisotrópico condiciona fuertemente las propiedades electrónicas, magnéticas y de transporte en el grafito. A continuación se describen algunas propiedades relacionadas con este movimiento electrónico y que son relevantes para el objetivo de este capítulo.

El grafito normalmente es un material diamagnético; es decir, la magnetización inducida  $\vec{M}$ <sup>14</sup>, y la susceptibilidad magnética  $\chi$ <sup>15</sup> son negativas; esto significa que se produce

<sup>12</sup> XMCD: Acrónimo inglés de "X-Ray Magnetic Circular Dicroism". El dicroísmo (dependencia de la resonancia de absorción con la polarización de la luz) aporta información sobre el orden magnético: la intensidad transmitida depende del ángulo entre el momento magnético  $\vec{M}$  y el signo de la polarización circular  $\vec{\sigma}$  de los rayos X incidentes.

<sup>13</sup> STXM: Acrónimo inglés de "Scanning Transmission X-Ray Microscope"

<sup>14</sup> Cuando situamos una sustancia en un campo magnético  $\vec{H}$ , la inducción magnética  $\vec{B}$  viene dada por la suma del campo aplicado más una contribución  $4\pi\vec{M}$ , donde  $\vec{M}$  es la magnetización por unidad de volumen (Continúa en la página siguiente)

un flujo magnético en la dirección opuesta al campo aplicado. En las sustancias diamagnéticas, la aplicación de un campo externo sobre el movimiento orbital de un electrón alrededor de un núcleo induce una magnetización, es decir, se genera un momento dipolar magnético  $\mu$ <sup>16</sup> en sentido contrario al campo aplicado de acuerdo con la ley de Lenz [34].

En el grafito, tanto el *diamagnetismo*, como la *anisotropía diamagnética* son excepcionales. El valor de su susceptibilidad magnética es la más alta que se conoce después de la de los superconductores. Además, se observa una acusada anisotropía: si el campo magnético  $\vec{H}$  se aplica perpendicularmente a los planos de carbono (en paralelo al eje c), la susceptibilidad  $\chi_c$  a temperatura ambiente es aproximadamente de  $-21 \cdot 10^{-6} \text{emu/g}$ <sup>17</sup>; mientras que si el campo es aplicado en paralelo a dichos planos (en paralelo al eje a), el valor de la susceptibilidad  $\chi_a$  a temperatura ambiente asciende hasta los  $-0.4 \cdot 10^{-6} \text{emu/g}$ .

En las primeras medidas de susceptibilidad magnética que se hicieron en el grafito [35, 36], se pensó que el valor de la susceptibilidad  $\chi_c$  se debía a la deslocalización de los electrones  $\pi$  de las láminas de grafito; esto resultaba consistente con el carácter semimetálico que le confiere al grafito el ligero solapamiento de bandas que presenta [10] y con su comportamiento magnético, que al igual que otras propiedades electrónicas, son resultado de la presencia de portadores de carga.

Así, se concluyó que la gran susceptibilidad magnética del grafito debe ser explicada en términos de su *estructura electrónica de bandas*. Se hicieron diversos cálculos [37] basados en la estructura de bandas bidimensional y que explican la susceptibilidad diamagnética del grafito. Aunque el completo entendimiento del comportamiento electrónico del grafito llegó años más tarde con la ayuda de un modelo de bandas tridimensional elaborado por *Sharma, Johnson y McClure* [38]. Este modelo tenía en cuenta los progresos realizados hasta entonces en el estudio de la estructura de bandas electrónicas del grafito. A partir del modelo de *Slonczewski-Weiss* [39], se obtuvieron los niveles de energía magnética y se obtuvo teóricamente la expresión de la susceptibilidad magnética  $\chi_{sw}$  en función de los parámetros de bandas del modelo. Utilizando estos cálculos, *Sharma et al.* [38], consiguieron un acuerdo razonable entre teoría y experimento en las medidas de la susceptibilidad diamagnética del grafito.

$$\chi_c - \chi_a = \chi_{sw} + C \quad (5.2)$$

---

debida a la sustancia en si misma. ( $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$ )

<sup>15</sup> La relación  $\kappa = \vec{M}/\vec{H}$  es la susceptibilidad magnética por unidad de volumen. Es una cantidad adimensional que representa el grado de magnetización de un material en respuesta a un campo magnético. En la práctica, la susceptibilidad se expresa mejor por unidad de masa que por unidad de volumen:  $\chi = \kappa/\rho$ , donde  $\rho$  es la densidad de la sustancia.

<sup>16</sup> El momento magnético total de un átomo es el vector suma del momento magnético orbital y de espín.

<sup>17</sup> El emu es la unidad de carga eléctrica en el sistema CGS electromagnético, en este caso la permeabilidad magnética en el vacío la que toma el valor  $\mu_0=1,3$

En cuanto al comportamiento del *diamagnetismo del grafito a baja temperatura*, fue en 1982 cuando Maaroufi *et al.* [40] empleando el mismo formalismo que Sharma, consiguieron medir el diamagnetismo del grafito a la temperatura del helio líquido ( $\sim 4$  K). La susceptibilidad magnética  $\chi_a$  se mostró independiente de la temperatura, con un valor cercano a los  $-0.4 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$ , valor obtenido en las medidas a temperatura ambiente. Respecto a la componente perpendicular  $\chi_c$ , su valor aumenta al disminuir la temperatura.

Los *defectos estructurales*, si aparecen en pequeñas cantidades, actúan como aceptores o dadores de electrones distorsionando la red a nivel local, y pueden producir cambios en la posición del nivel de Fermi. Para comprobar experimentalmente este efecto, Maaroufi *et al.* en la referencia [40], midieron la anisotropía magnética de muestras irradiadas con neutrones. Los espectros de difracción de rayos X de estas muestras y los de otras muestras no irradiadas resultaron ser prácticamente iguales; por lo que el efecto de los cambios estructurales producidos por la irradiación con neutrones era débil. En las medidas magnéticas que se realizaron, se aprecia que el diamagnetismo disminuye con el aumento de defectos debido a la irradiación.

Hasta ahora, todo indica que el grafito es un material notablemente diamagnético, lo cual es lógico dado que solamente posee electrones de tipo *s* y *p*. De hecho, debido a que en el pasado los experimentos no resultaban concluyentes, la posibilidad de que materiales con carbono presentaran un orden magnético a temperatura ambiente fue desestimada por muchos de los científicos expertos en magnetismo. La posible existencia de un imán estable a temperatura ambiente de un material con electrones tipo *s* y *p* (debido a correlaciones electrónicas) es de gran importancia para el magnetismo [41].

Existen tanto predicciones teóricas como evidencias experimentales de que las inestabilidades electrónicas en grafito puro pueden producir ferromagnetismo y superconductividad incluso a temperatura ambiente [18, 42].

### 5.3.3. Ferromagnetismo en HOPG

Es interesante ver que la magnetización de muestras HOPG presenta curvas de histéresis de magnetización hasta los 800 K [18, 42, 43]. Los detalles de los ciclos de histéresis dependen del tratamiento térmico de la muestra y de la dirección del campo aplicado. Aunque la señal ferromagnética del grafito es débil, se ha demostrado experimentalmente que las impurezas ferromagnéticas no son en ningún caso responsables del orden ferromagnético detectado [43].

En la figura 5.8 se muestran los ciclos de histéresis, medidos en colaboración con el grupo del Prof. Esquinazi –Leipzig Alemania, para dos muestras de grafito HOPG sintetizadas en diferentes laboratorios la que denominamos tipo I proviene del Centro de Cerámicas Avanzadas (Estados Unidos) y la tipo II del Instituto de Investigaciones de Grafito en Moscú (Rusia).

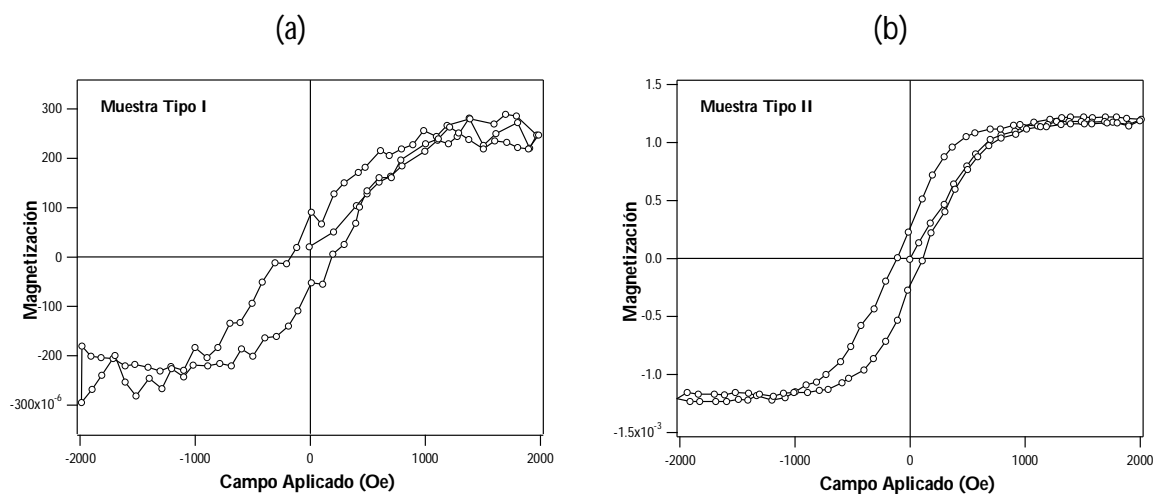


Figura 5.8. Curva de histéresis de magnetización en muestras HOPG: (a) muestra tipo I (carácter metálico); (b) muestra tipo II (carácter semiconductor)

Habiendo analizado la concentración de impurezas en ambas muestras para descartar su contribución al magnetismo existente, estudio detallado en el apartado 5.1.1, se concluye que el ferromagnetismo observado es de origen intrínseco. El porqué de este fenómeno se atribuye en parte a los defectos topológicos y en parte a las fuertes correlaciones electrónicas en grafito. En la práctica, las láminas de grafeno son siempre finitas. Sus propiedades electrónicas son drásticamente diferentes de las de volumen del grafito. Se ha demostrado experimentalmente que las propiedades electrónicas del grafito nanométrico están fuertemente afectadas por la estructura de las terminaciones de la superficie [44]. Los bordes del grafeno inducen estados electrónicos cerca del nivel de Fermi. Cualquier borde del grafeno puede presentarse como una combinación lineal de los bordes básicos en zig-zag y en forma de silla (ver figura 5.9). La energía libre del borde en forma de silla es menor que en zig-zag, así, se asume que los bordes en zig-zag son en parte responsables del orden ferromagnético [18]. También es interesante mencionar que la magnitud del momento ferromagnético en el grafito depende de la “edad” de la muestra; el almacenamiento de las muestras de grafito a temperatura ambiente conduce a un drástico descenso de su magnetización. Como ejemplo, un año de almacenamiento conduce a un estado diamagnético sin cambios apreciables en su composición o en su estructura (parámetros de red) [13].

#### 5.3.4. Terminaciones de la Superficie

La disposición de los átomos en un cristal real es diferente de la estructura de un cristal perfecto. En la naturaleza no existen cristales perfectos, de hecho, un cristal perfecto ni siquiera sería estable desde un punto de vista termodinámico. Los cristales reales presentan defectos, definidos éstos como cualquier fallo o interrupción del orden cristalino, ya sea de corto o largo alcance. La presencia de defectos modifica considerablemente las propiedades de cualquier material, por tanto, es importante caracterizar estos defectos, poder predecir las repercusiones que tienen sobre las propiedades de los materiales y desarrollar métodos que induzcan defectos en los materiales de forma controlada para obtener modificaciones dirigidas de sus propiedades [45].

Por ejemplo, en el grafito, se atribuye un origen intrínseco a la superconductividad de

alta temperatura relacionado con el desorden topológico en las láminas de grafeno [42]. Este desorden se cree relacionado con un aumento de la densidad de estados en el nivel de Fermi (por ejemplo, cuatro hexágonos en el grafeno pueden, en principio, ser sustituidos por dos pentágonos y dos heptágonos [18]). Tales defectos en el grafeno modifican su estructura de bandas.

En el caso del grafito, la estructura hexagonal ideal descrita al comienzo de este capítulo, se compone de planos basales teóricamente infinitos con un apilamiento ABAB perfecto y sin defectos. Por supuesto, una estructura tal nunca se ha encontrado, ni en el grafito natural ni en el sintético.

Las propiedades electrónicas de los llamados "*nanomateriales*" están fuertemente influenciadas por sus geometrías. Se sabe que la terminación de la superficie de las láminas de grafeno afecta fuertemente a los estados electrónicos de tipo  $\pi$  [46]; estos orbitales  $\pi$ , perpendiculares a las láminas de hexágonos de carbono, son los responsables de que el grafito sea conductor a lo largo del plano que contiene dichos hexágonos, conductividad que en el grafito tiene lugar por el "*hopping*" mecano-cuántico de estos electrones de tipo  $\pi$  [47].

En la referencia [47] se estudia mediante STM y AFM<sup>18</sup> la conductividad en la superficie de muestras HOPG: se observa que la conductividad presente en la capa superficial de carbonos es siempre superior a las capas inferiores. La explicación que se postula es que los electrones  $\pi$  no solamente participan en la conductividad, sino que además contribuyen sustancialmente a la nube de polarización (sin transferencia electrónica) del enlace entre láminas. Como la superficie es la capa más débilmente unida, sus electrones  $\pi$  no participan demasiado en el enlace con la capa inmediatamente inferior. Esto hace que estos electrones tengan mayor movilidad, lo que conlleva una conductividad más elevada en la superficie.

De lo expuesto anteriormente, se deduce la importancia que presenta en el grafito su superficie, ya que afectará a su estructura electrónica superficial y en consecuencia, también a la conductividad y demás propiedades de transporte. Es por ello importante examinar con más detalle cómo pueden ser las terminaciones del grafeno, y por extensión, la superficie del grafito.

Los extremos de las láminas de grafeno, pueden ser de dos tipos: (a) en forma de silla (o cis) y (b) en forma de "*zig-zag*" (o trans). Estas dos terminaciones se muestran en la figura 5.9. La diferencia entre ambas se basa en la rotación de la estructura 30° en la dirección axial.

Se ha postulado teóricamente [46, 48] que las láminas de grafeno que presentan bordes en forma de zig-zag manifiestan estados electrónicos localizados en el nivel de Fermi, mientras que dicho estado no está presente en aquellas láminas con bordes en forma de silla.

---

<sup>18</sup> AFM: Acrónimo inglés de "*Atomic Force Microscopy*" (microscopio de fuerzas atómicas)

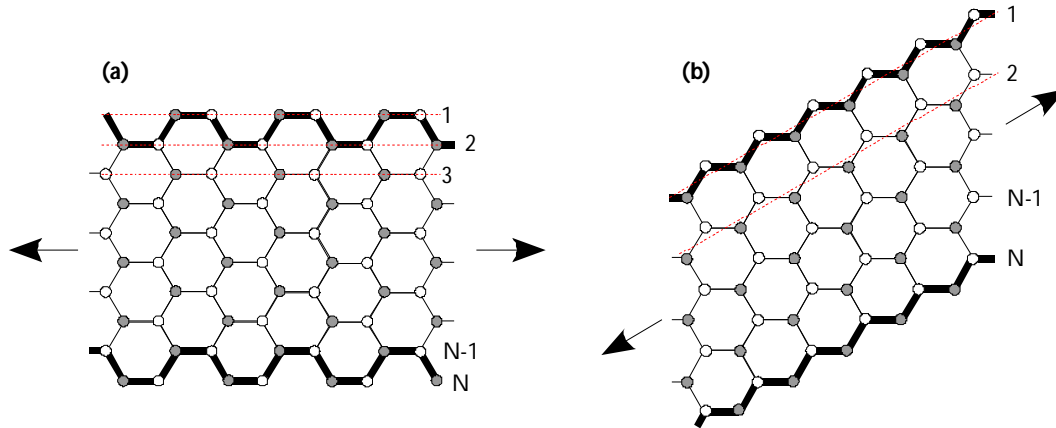


Figura 5.9. Superficie del grafito: cintas (“ribbons”)<sup>19</sup> de láminas de grafeno. En (a) se presenta la terminada en forma de silla ( $N=10$ ) (tipo “armchair”) y en (b) la terminada en forma de “zig-zag” ( $N=5$ ). Los bordes (“edges”) están marcados con líneas más gruesas. Los círculos de diferente color indican los dos tipos de átomos de carbono que están presentes en la celda unidad bidimensional del grafito. Las flechas indican las direcciones traslacionales de los bordes del grafeno (figura adaptada de la referencia [48]).

En la referencia [48] se calcula teóricamente los estados electrónicos de las bandas (“ribbons”) utilizando el método “tight-binding” dentro de la aproximación de Hückel con el objetivo de relacionar la estructura electrónica de tipo  $\pi$  con la forma del borde. Dicho cálculo, se realizó en función de  $N$ , para  $N=4$ ,  $N=5$  y  $N=6$  y se asumió que los enlaces no saturados en las posiciones de los bordes están terminados en átomos de hidrógeno y que no contribuyen a los estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi. Para la facilitar la representación de los resultados, el vector de onda  $\vec{k}$  está normalizado por el vector de traslación primitivo correspondiente.

En la estructura de bandas calculada para la **terminación en forma de silla**, la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción se encuentran en  $\vec{k} = 0$ , de acuerdo a lo previsto. Cabe destacar que la anchura de la cinta controla si el sistema es metálico o aislante: se cumple que el sistema es metálico para  $N=3M-1$ , donde  $M$  es un entero, como se aprecia en la figura 5.10 (b) para  $M=2$ . Cuando las cintas son aislantes, el gap directo disminuye con el aumento de la anchura y tiende a cero para valores de  $N$  muy grandes.

<sup>19</sup> “Ribbon” se entiende como una red monodimensional de grafito que está confinada por ambos lados por terminaciones paralelas bien en zig-zag bien en forma de silla. Como traducción aproximada se empleará el término “cinta”. La anchura de la banda  $N$  denota el número de líneas de dímeros para la cinta terminada en forma de silla y el número de líneas en zig-zag en el caso de la cinta con terminación en forma de zig-zag.



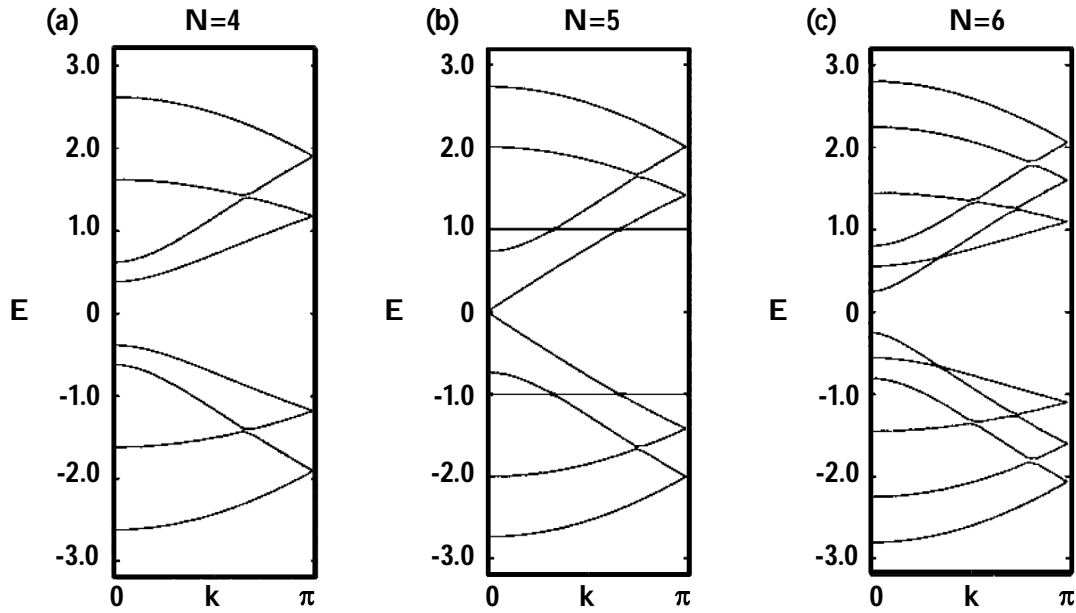


Figura 5.10. Estructura de bandas teórica  $E(\vec{k})$  para cintas ("ribbons") terminadas en forma de silla de diferentes anchuras [ $N = 4$  (a), 5 (b) y 6 (c)] (figura adaptada de la referencia [48])

En cuanto a la **terminación en forma de zigzag**, el cálculo de la referencia [48] muestra un detalle sobresaliente en la estructura de bandas: el estado de mayor energía de la banda de valencia y el de menor energía de la banda de conducción están siempre degenerados en  $\vec{k} = \pi$ , pese a que la degeneración se espera en  $|\vec{k}| = 2\pi/3$  de acuerdo a la previa estimación del resultado del cálculo que se hizo en la referencia [48] mediante la proyección de la estructura de bandas del grafito bidimensional. De acuerdo a lo anterior, se postula que la degeneración de las bandas centrales no se origina en la estructura de bandas intrínseca del grafito bidimensional y que las funciones de onda correspondientes están completamente localizadas en los estados de borde ("edge sites"). Estas bandas centrales, se hacen más planas según aumenta la anchura de la cinta ("ribbon") en la región  $2\pi/3 \leq |\vec{k}| \leq \pi$ . La segunda banda de conducción de menor energía muestra un valle cerca de  $|\vec{k}| = 2\pi/3$  y en el mismo punto la banda de valencia muestra una elevación, acercándose más entre ellas según  $N$  aumenta, de esta forma, se reproduce el estado electrónico alrededor del punto K original del grafito.

En un cálculo similar [46] se estudió teóricamente la estructura de bandas de energía teórica para ambos tipos de terminaciones basándose en el modelo "tight binding" para la red de electrones  $\pi$  y suponiendo una anchura de  $N = 20$  de la superficie de grafeno. Se supuso que los enlaces no saturados con carbonos de los átomos de los extremos, están saturados con átomos de hidrógeno y que no contribuyen a los estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi. El resultado del cálculo se muestra en la figura 5.12. En la figura 5.12 (a), aparece el resultado del cálculo para la estructura de tipo "armchair", y en la figura 5.12 (b) para la estructura de tipo "zig-zag".

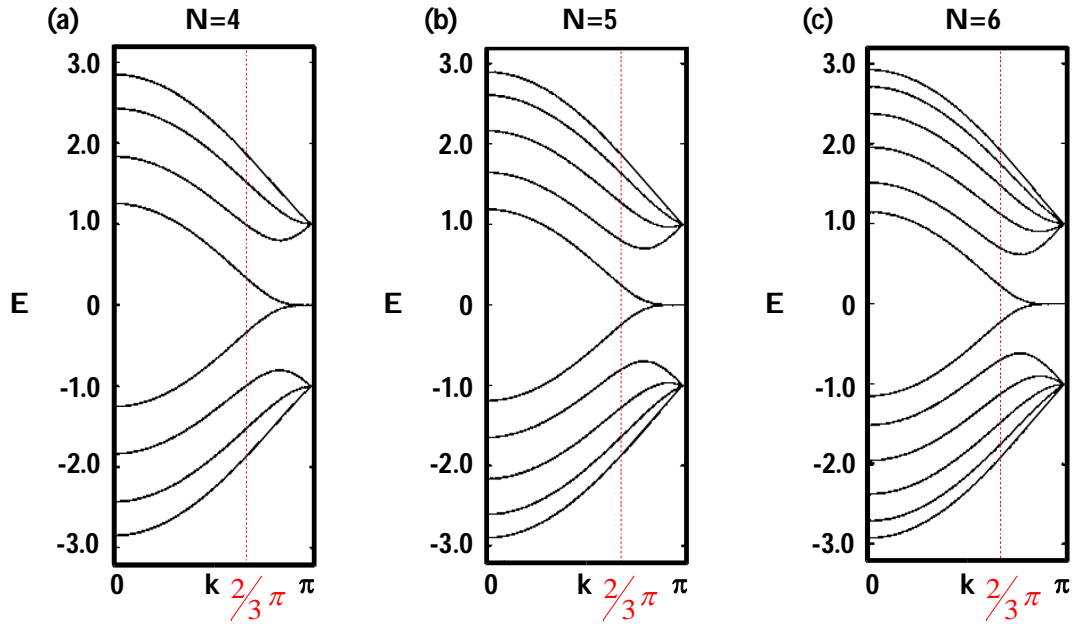


Figura 5.11. Estructura de bandas teórica  $E(\vec{k})$  para cintas ("ribbons") terminadas en zigzag de diferentes anchuras [ $N=4$  (a), 5 (b) y 6 (c)] (figura adaptada de la referencia [48])

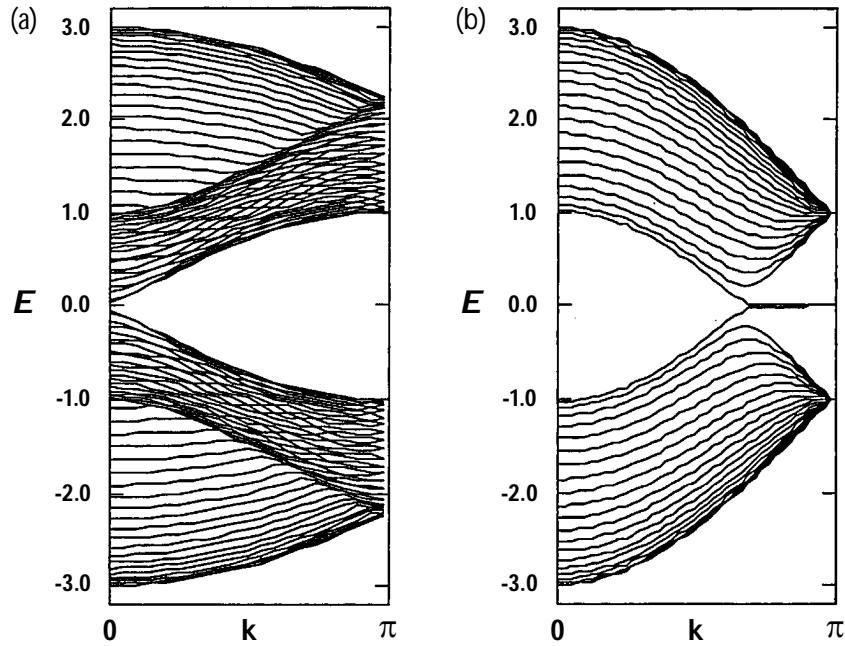


Figura 5.12. Estructura de bandas teórica de las terminaciones del grafito de tipo armchair (forma de silla)(a) y zigzag (b) para  $N=20$  (figura adaptada de la referencia [46]).

En todo momento según la referencia [46], al hacer la determinación analítica de los autovalores del hamiltoniano en la **terminación en forma de silla** [figura 5.12.(a),  $N=20$ ], se encuentra que el sistema es metálico únicamente cuando estos autovalores se anulan y que el gap de energía que existe cuando el comportamiento es aislante se desvanece al aumentar la longitud del fragmento monodimensional de grafito considerado para el cálculo.

En cambio, en la misma publicación al considerar el caso de la **terminación en zigzag** [figura 5.12. (b),  $N=20$ ], el cálculo revela que el sistema es siempre metálico; así pues, se espera que la degeneración entre las bandas de conducción y de valencia se manifieste únicamente en los puntos  $k = \pm 2\pi/3$ . Se observa que las dos bandas centrales muestran degeneración en  $k = \pi$ , degeneración que no se observa en la estructura de bandas de energía del grafito bidimensional. Además, se encuentra que las bandas casi planas se sitúan en el nivel de Fermi y se hacen aún más planas en la región  $2\pi/3 \leq k \leq \pi$  según aumenta la anchura del fragmento de grafito. Asimismo, el valle de la banda superior y el pico de la banda inferior que rodean las bandas planas, se van aproximando según se incrementa la anchura de modo que generan el estado electrónico alrededor del punto K.

Así, el comportamiento de las bandas electrónicas en ambos tipos de terminaciones se mantiene al aumentar  $N$ . Los estados electrónicos de superficie al ser más poderosos electrónicamente, pueden afectar a la estructura global de las bandas dependiendo si la superficie es más o menos rica en uno u otro tipo de terminación.

#### 5.4. GRAFITO: PROPIEDADES ELECTRÓNICAS MEDIDAS POR FOTOEMISIÓN

En el grafito, es en el punto de alta simetría  $K(A)$  donde los electrones sobrepasan la barrera de energía de enlace cero establecida por el nivel de Fermi. Estos electrones son los que dan lugar a las especiales propiedades electrónicas, magnéticas y de transporte de este material. Por este motivo la disposición de los niveles energéticos en el punto K es objeto de un estudio detallado en este trabajo. Los resultados de fotoemisión resuelta en ángulo permitirán analizar e interpretar las diferencias electrónicas principalmente cerca del nivel de Fermi y a lo largo de la dirección de alta simetría  $\Gamma K$ , entre las dos muestras HOPG consideradas en este estudio, las cuales como analizamos en el apartado 5.3.3. presentan diferencias en su respuesta magnética.

En este apartado se realiza un análisis en profundidad en el punto K del espacio recíproco, cerca del nivel de Fermi en las dos muestras HOPG; se encuentra densidad electrónica desigual cerca del nivel de Fermi que se supone procedente de los orbitales  $\pi$  del grafito. Se aprecia un aumento en la densidad de estados electrónicos cerca del nivel de Fermi en la muestra denominada tipo I y que presenta carácter metálico.

Tras una detallada comparación entre las propiedades electrónicas de las dos muestras HOPG, se postula la existencia de un estado electrónico adicional en la muestra de carácter metálico. Se discute la relación entre: los estados electrónicos en el nivel de Fermi, el desorden y el carácter metálico de las muestras.

Además, en las mismas muestras HOPG estudiadas se miden y analizan estados electrónicos no dispersivos previamente descritos en la literatura para otras muestras de grafito [6, 7]. Se han planteado diversas hipótesis para explicar la naturaleza de estos estados electrónicos anómalos. En este capítulo, con el fin de descubrir el origen de los estados no dispersivos hallados en las muestras HOPG (tipo I, metálica y tipo II semiconductora), comparamos las medidas con las tomadas en otras muestras de grafito monocristalino y grafito monocristalino crecido epitaxialmente sobre muestras de  $6H-SiC(0001)$

### 5.4.1. Dispersión de Bandas Electrónicas en Grafito Monocristalino y en Grafito Pírolítico Altamente Orientado (HOPG)

Los niveles electrónicos de los sólidos con estructura laminar están dominados por el solapamiento de los orbitales atómicos en el interior de un plano, como sucede en el grafito. En estos casos, se aproxima despreciando la interacción electrónica entre las distintas capas. La mayoría de los modelos para explicar la estructura electrónica del grafito comienzan a partir de una aproximación bidimensional y tratan explícitamente la interacción intraplano entre los orbitales atómicos  $2s, 2p_x$  y  $2p_y$  (enlace  $sp^2$ ) para formar orbitales trigonales enlazantes y antienlazantes fuertemente unidos. Estos orbitales trigonales, dan lugar a tres bandas  $\sigma$  enlazantes y tres bandas  $\sigma$  antienlazantes, las cuales están situadas a aproximadamente 10 eV por debajo y por encima del nivel de Fermi respectivamente en el grafito bidimensional. En estos modelos, la función de onda atómica  $p_z$  débilmente unida, corresponde a dos bandas  $\pi$  que están degeneradas por simetría en las seis esquinas de la zona de Brillouin bidimensional a través de las cuales cruza el nivel de Fermi.

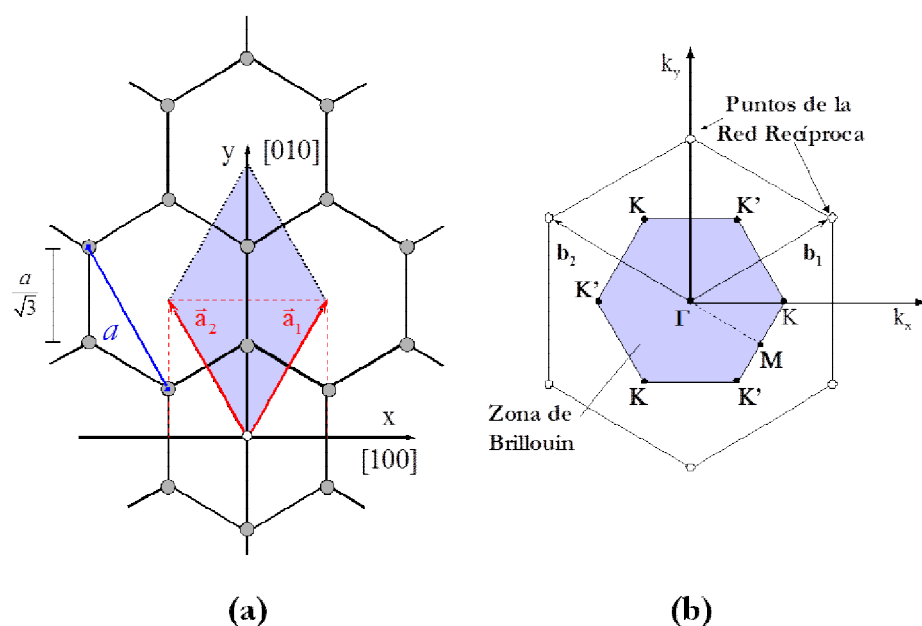


Figura 5.13. (a) Red hexagonal del grafeno donde se señalan los vectores de la red directa  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ , y la constante de red  $a$ . Puntos de la red recíproca y zona de Brillouin del grafeno. Destacados en negro aparecen los puntos de alta simetría. Tanto los tres puntos  $K$ , como los tres puntos  $K'$  son equivalentes entre sí.

Las bandas bidimensionales del grafito han sido descritas de diferentes formas, en este trabajo, el modelo teórico elegido es la representación que se obtiene mediante la *Aproximación del Enlace Fuerte*<sup>20</sup> (conocida también como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos<sup>21</sup>) por ser ampliamente empleada y bastante intuitiva a la hora de calcular la dispersión de bandas

<sup>20</sup> En inglés Tight-Binding Method.

<sup>21</sup> Se emplea mucho el acrónimo inglés L.C.A.O., Linear Combination of Atomic Orbitals.

teóricas en numerosos sistemas, incluido el grafito.

La relación de dispersión que se obtiene con esta aproximación es:

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm |g(\mathbf{k})| \gamma_1}{1 \pm |g(\mathbf{k})| \gamma_0} \quad (5.3)$$

En la figura 5.14. se muestra la relación de dispersión de bandas teórica del grafito de acuerdo a la ecuación (5.3), donde el nivel de energía escogido corresponde a  $\epsilon_{2p} = 0$ . La figura 5.14 (b) es un corte de la figura 5.14 (a) a través de los puntos de simetría  $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow K$ . La parte superior corresponde a la banda  $\pi^*$ , banda antienlazante, mientras que  $\pi$  corresponde a la banda enlazante.

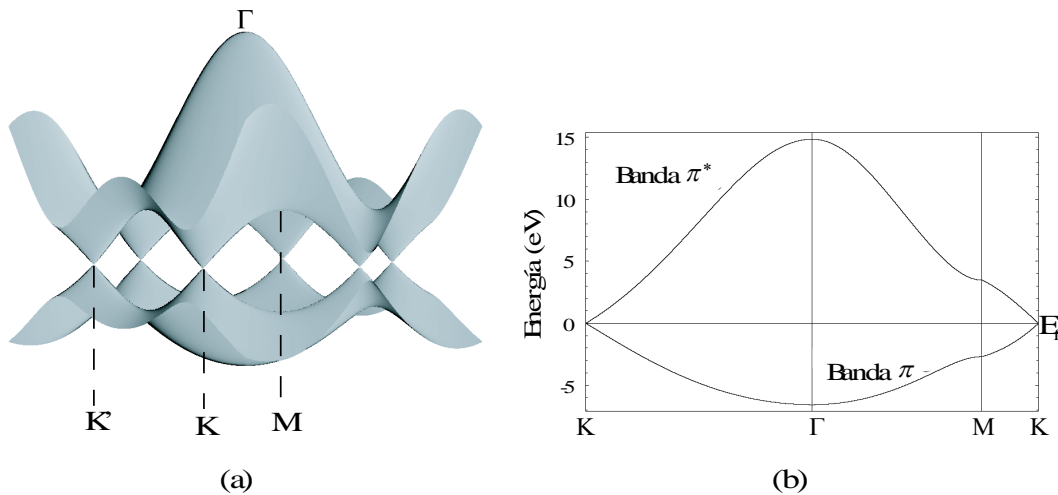


Figura 5.14 (a) Relación de dispersión para el grafito. Los puntos  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $K'$  y  $M$  son puntos de alta simetría, su posición en la zona de Brillouin puede verse en la celda recíproca bidimensional del grafito; (b) Representación de  $E(\vec{k})$  que tiene lugar al hacer un corte recto en (a) siguiendo los puntos  $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow K$  [49]. En el grafito, hay tres direcciones de simetría especial que delimitan el "triángulo irreducible" de la zona de Brillouin. Cualquier otro punto  $\vec{k}$  de la zona de Brillouin que esté fuera de este triángulo puede ser rotado hacia dentro de esta zona mediante una operación de simetría que deja el cristal invariante.

En el punto  $\Gamma$  la anchura de la banda es de aproximadamente  $20 \text{ eV}$ , la anchura disminuye en el punto  $M$  hasta unos  $4 \text{ eV}$  y se anula en el punto  $K$ , donde las bandas están degeneradas, es decir, tienen el mismo valor, que corresponde a la energía de Fermi  $E_F$ . Tenemos dos átomos inequivalentes por cada celda unidad bidimensional y dos electrones  $\pi$  por celda unidad, de esta forma, los electrones ocupan totalmente la banda  $\pi$  enlazante, dejando la banda  $\pi^*$  antienlazante de mayor energía vacía. Los cálculos de densidad de estados indican que su valor en la superficie de Fermi es cero, lo que significa que el grafito es un semiconductor de "gap" cero o un semi-metal.

En cuanto a los cálculos realizados incorporando la tridimensionalidad del grafito, el mejor considerado es el modelo tridimensional de *Slonczewski-Weiss-McClure* (conocido como modelo SWMcC) [39, 50, 51]. Mientras que los modelos de bandas bidimensionales nos muestran las relaciones de dispersión en el plano de las dos bandas  $\pi$  en una lámina de grafeno, el modelo SWMcC explica las relaciones de dispersión tridimensionales para las cuatro bandas  $\pi$  correspondientes a la *celda unidad de volumen* del grafito con cuatro átomos distintos desde el punto de vista cristalográfico, considerando la secuencia de apilamiento ABAB del grafito hexagonal o Bernal (figura 5.15.). En la fase tridimensional, el grafito se comporta como un semimetal, con un solapamiento de las bandas de conducción y de valencia de aproximadamente  $40 \text{ meV}$ , de modo que las propiedades de transporte del grafito dependen en gran medida de la secuencia de apilamiento de las láminas de grafeno. En el estado fundamental del apilamiento ABAB [52], la mitad de los bordes de los hexágonos de una lámina, se encuentran sobre los centros de los hexágonos de las láminas adyacentes. Este apilamiento es el más frecuente en el grafito.

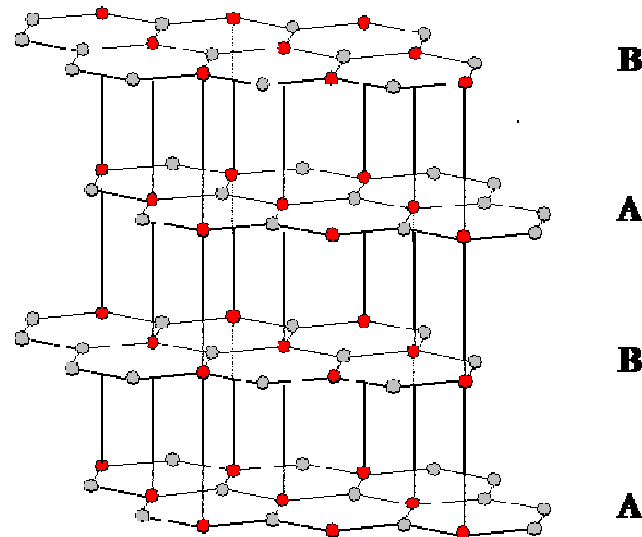


Figura 5.15. Secuencia de apilamiento del grafito hexagonal también conocido como grafito Bernal.

Es interesante apreciar que las diferentes secuencias de apilamiento dan lugar a diferencias significativas en las relaciones de dispersión de la energía  $E(\vec{k})$  de las bandas  $\pi$  cerca del punto K de tal modo que se producen diferencias en las propiedades de la superficie de Fermi cerca de los bordes de la zona de Brillouin [53]. Dado que los grafitos “desordenados” presentan numerosos defectos de apilamiento, y teniendo en cuenta que  $E(\vec{k})$  es bastante sensible al apilamiento de las láminas de grafeno, es difícil describir cuantitativamente las relaciones de dispersión para los grafitos comerciales (desordenados). En vista de esto, es común utilizar modelos idealizados para describir las propiedades electrónicas en grafitos tridimensionales altamente ordenados, y para describir las propiedades de grafitos desordenados con modelos aproximados.

### 5.4.2. Grafito Monocristalino

Como previamente se ha indicado, los estados electrónicos en el grafito se dividen en bandas de tipo  $\sigma$  y  $\pi$ . En la aproximación bidimensional, cada una de estas bandas de energía se desdoblan en dos estados muy cercanos; esto ocurre al incluir en este modelo el efecto de la interacción entre planos sucesivos de grafeno.

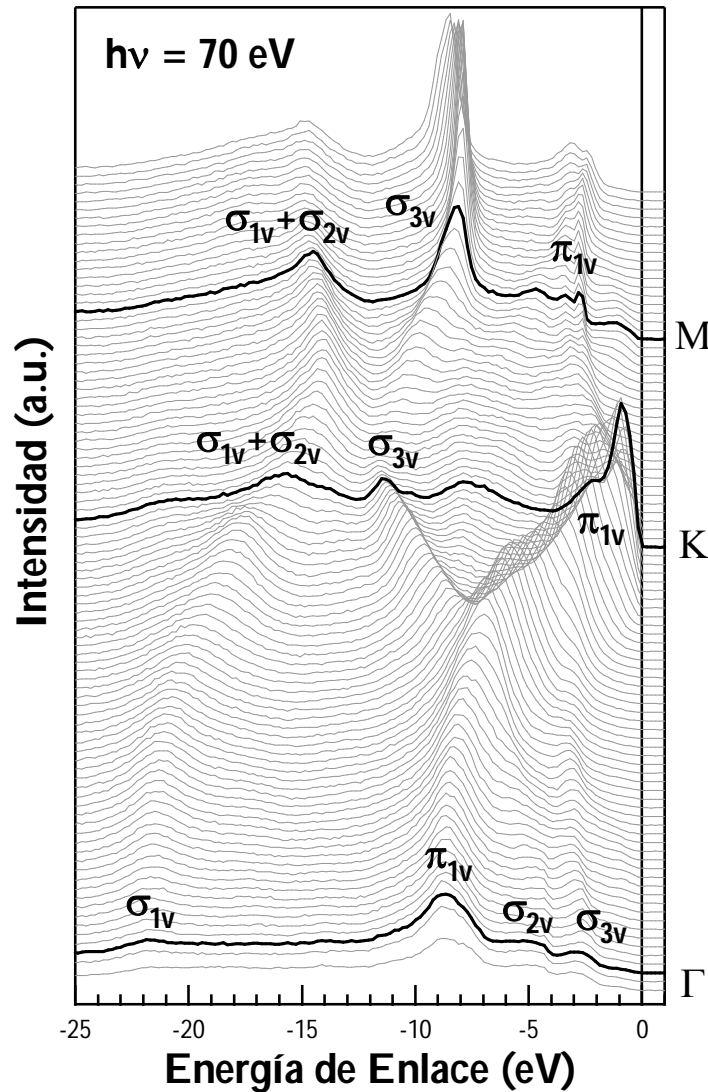


Figura 5.16. Curvas de distribución en energía del monocristal de grafito medidas a  $70 \text{ eV}$  a lo largo de la dirección  $\Gamma\text{KM}$ . En las curvas correspondientes puntos de alta simetría se indican los nombres de cada banda.

Las bandas de tipo  $\pi$  proceden del solapamiento de los orbitales atómicos de tipo  $p_z$  perpendiculares a los planos de hexágonos de carbono y son especialmente sensibles a la interacción entre láminas. Por tanto, se espera que la magnitud del desdoblamiento o “*splitting*”

<sup>22</sup> que se produce sea más grande que en el caso de las bandas  $\sigma$ , que proceden de orbitales  $\sigma$ ,  $p_x$  y  $p_y$  paralelos a las láminas de grafeno y que no tienen contribución de los orbitales  $p_z$ . Las bandas  $\sigma$  están más fuertemente ligadas y por tanto su dispersión es menor. El desdoblamiento de las bandas  $\pi$  es responsable del solapamiento de las bandas  $\pi$  de valencia y de conducción en los vértices de la zona de Brillouin, que a su vez origina la compleja naturaleza de la superficie de Fermi del grafito y sus propiedades semi-metálicas.

Las medidas de fotoemisión aquí presentadas se basan en la determinación de la contribución electrónica en el punto K y en particular cerca del nivel de Fermi. Dentro de este estudio se examinan también la disposición de las bandas de energía y la intensidad de las mismas; para ello, se presenta en la figura 5.16. la dispersión de bandas del grafito monocristalino medida con luz sincrotrón a una energía de 70 eV, a lo largo de la dirección  $\Gamma\text{KM}$ . Las medidas barrieron una amplia zona de la banda de valencia (0-25 eV).

Para calcular la posición de los puntos de alta simetría de la red recíproca del grafito se emplearon las siguientes relaciones, de acuerdo al modelo de tres pasos y a la aproximación del electrón libre del estado final (la energía cinética del electrón se midió experimentalmente):

$$\overline{\Gamma\text{K}} = \frac{4\pi}{3a}, a = 2,42 \text{ \AA} \quad \vec{k}_{\parallel}(\overline{\Gamma\text{K}}) = 1.73 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\overline{\Gamma\text{M}} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, a = 2,42 \text{ \AA} \quad \vec{k}_{\parallel}(\overline{\Gamma\text{M}}) = 1.498 \text{ \AA}^{-1}$$

$$E_C = h\nu - \Phi + E_E$$

$$\vec{k}_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_C} \sin \theta \quad \begin{cases} \theta_K = 23.5^\circ \\ \theta_M = 36.5^\circ \\ \theta_\Gamma = 0^\circ \end{cases}$$

Mediante el modelo de tres pasos es posible determinar la dispersión de bandas tridimensional de un material partiendo de los parámetros medidos por fotoemisión y de un valor razonable para la barrera de potencial (función trabajo  $\Phi_{\text{grafito}} \approx 5 \text{ eV}$ )

Las medidas se realizaron sobre la dirección de alta simetría  $\Gamma \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{M}$ , desde la normal hacia fuera, es decir, desde  $\Gamma$  hacia M pasando por el punto K. Las medidas en esta dirección descubren los estados electrónicos en el punto K, donde los electrones de la banda  $\pi$  alcanzan el nivel de Fermi, definiendo así la superficie de Fermi y dando lugar a las especiales propiedades de transporte del grafito.

En las curvas de distribución en energía representadas en la figura 5.16., se muestra la dispersión de bandas correspondientes a las transiciones directas de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción.

<sup>22</sup> El término inglés "splitting" está ampliamente utilizado para designar el desdoblamiento de las bandas.



Analizando en detalle cada banda podemos observar que las bandas  $\sigma_{3v}$  y  $\sigma_{2v}$  tienen su vértice más alto de dispersión a aproximadamente 3 y 4 eV respectivamente de energía de enlace en el punto  $\Gamma(A)$ , estas bandas dispersan hacia energías de enlace mayores y alcanzan su mínimo (o energía de enlace más alta) en el punto  $K(H)$  a unos 12 eV la banda  $\sigma_{2v}$  y a 16 eV la  $\sigma_{3v}$ , para dispersar de nuevo hacia energías de enlace menores al desplazarse hacia el punto  $M(L)$ .

En  $\Gamma(A)$  se aprecia una segunda banda más ancha e intensa, un pico sobresaliente alrededor de los 8 eV que corresponde a la banda  $\pi_{1v}$  y que se aproxima rápidamente a  $E_F$  según nos aproximamos al punto  $K(H)$ , donde el espectro muestra un acusado cambio de intensidad y un punto de inflexión en las pendientes de las bandas indicativo inequívoco del límite de la primera zona de Brillouin.

En la figura 5.17., se representa una imagen bidimensional de la estructura de bandas experimental del grafito monocristalino (las zonas en color más claro indican una mayor intensidad) obtenida representando la intensidad del espectro de fotoemisión de la figura 5.16. en función de la componente paralela del vector de onda del electrón y la energía de enlace, donde se han superpuesto las bandas teóricas obtenidas por el método "tight binding".

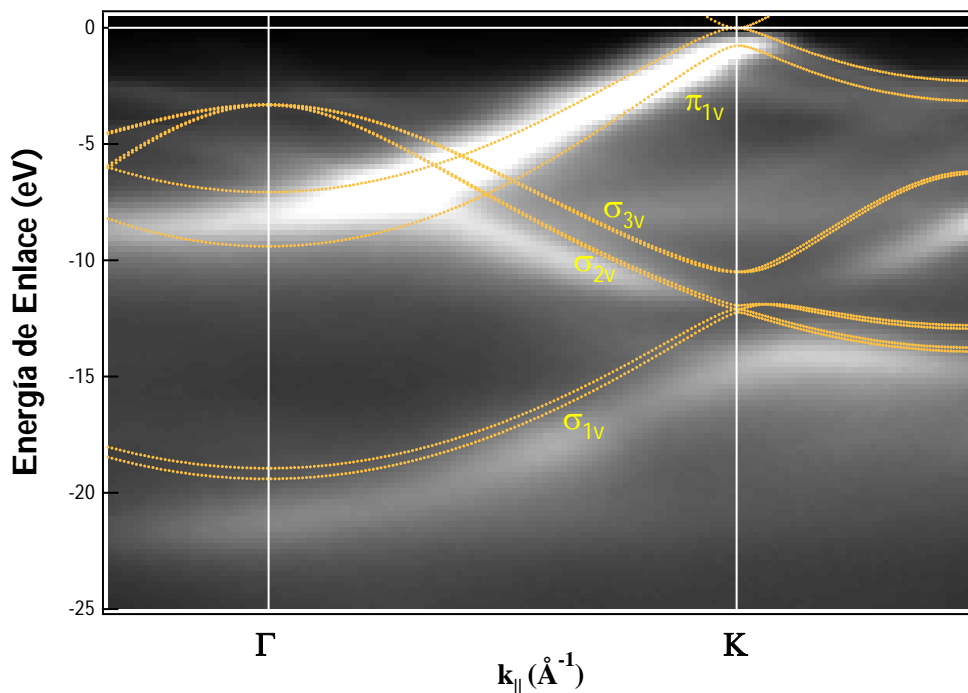


Figura 5.17. Imagen bidimensional de la estructura de bandas experimental del grafito monocristalino (en la imagen, las zonas en color más claro representan mayor intensidad) obtenida representando la intensidad del espectro ARPES en función de la componente paralela del electrón frente a la energía de enlace. Las líneas destacadas en naranja representan la dispersión teórica del grafito monocristalino. El cálculo teórico se realizó mediante el método "tight binding".

Se observa una gran coincidencia de los rasgos globales de la dispersión de las bandas teórica y experimental, aunque en detalle existen algunas diferencias cuantitativas. Mientras que el acuerdo en los cálculos para la banda  $\pi_{1v}$  resulta aceptable, salvo por un desplazamiento mínimo hacia energías de enlace menores, en las bandas de origen  $\sigma$ , se observa un desplazamiento rígido de aproximadamente  $2\text{ eV}$  hacia mayor energía de enlace que se mantiene a lo largo de toda la dirección  $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M$ .

### 5.5. GRAFITO PIROLÍTICO ALTAMENTE ORIENTADO (HOPG)

El grafito, debido tanto a su característica estructura laminar como a la gran cantidad de compuestos de intercalación que presenta, ha provocado desde hace tiempo gran interés científico. Como semi-metal con estructura cristalina bidimensional ha sido un material interesante para estudios tanto experimentales como teóricos.

No obstante, más allá de ser un material archiconocido, el grafito y otras nuevas formas de carbono muestran propiedades interesantes y peculiares. Por ejemplo, cuando el grafito es dopado con metales alcalinos que ceden electrones, éste se transforma en superconductor [54], o como experimentos recientes sugieren, inestabilidades electrónicas en grafito puro pueden conducir a la aparición de propiedades anómalas, tanto magnéticas [4] como de transporte [2, 3]. También el descubrimiento de materiales basados en el carbono, tales como fullerenos y nanotubos, han renovado el interés en el estudio de las propiedades de las nuevas formas de este elemento.

Estudios previos sobre el comportamiento ferromagnético y superconductor [4] ya mostrado en curvas de histéresis de magnetización hasta a 800 Kelvin para diferentes muestras HOPG, motivaron nuevos estudios sobre muestras similares [43]. Esquinazi y sus colaboradores, midieron sistemáticamente la magnetización de diferentes muestras HOPG con el fin de investigar las curvas de histéresis de magnetización ferromagnéticas que aparecían cuando se aplicaba un campo magnético paralelo a las láminas de grafito. En esa publicación, los autores discuten el origen que puede tener este fenómeno. Se descartó la existencia de impurezas magnéticas como explicación del origen del ferromagnetismo, y se consideraron los defectos topológicos y un posible origen intrínseco como responsables de dicha señal ferromagnética. Teóricamente, se había predicho un posible comportamiento ferromagnético en grafito promovido por defectos topológicos ("*grain boundaries and edge states*"<sup>23</sup>) que cambian localmente la estructura electrónica [55] o incluso originado por ferromagnetismo itinerante debido a fuertes interacciones electrón-electrón [56]. En estos estudios se ha considerado el desorden topológico como fuente de ferromagnetismo, aunque los resultados no son concluyentes.

Para aclarar esta cuestión, es esencial estudiar la estructura electrónica del grafito, un material cuasi-bidimensional. Esto también es importante para entender sistemas más complejos de esta misma familia, como por ejemplo los superconductores de alta temperatura (HTSCs<sup>24</sup>)

---

<sup>23</sup> Se puede traducir como bordes de grano y estados de canto

<sup>24</sup> HTSCs es un acrónimo inglés, ampliamente utilizado para designar a los superconductores de alta temperatura (High Temperature Superconductors)

Nos fijamos como principal objetivo, entender la relación existente entre la estructura electrónica estudiada por ARPES y las inusuales propiedades magnéticas y de transporte encontradas en las muestras HOPG. Las especiales características de las muestras HOPG nos han llevado a comparar nuestros resultados con medidas anteriores de la estructura de bandas de grafito monocristalino [57].

### 5.5.1. Caracterización de las muestras HOPG

Para obtener las muestras HOPG, se deposita carbono desde la fase gaseosa a una temperatura de aproximadamente 2000°C sobre un material también caliente, y seguidamente se somete a un tratamiento térmico bajo presión de alrededor de 3000°C (figura 5.7). Los cuasi-monocristales así obtenidos, presentan estructuras constituidas por diferentes *dominios* que presentan una orientación al azar en el plano basal. Los ejes *c* de los pequeños cristales de grafito son paralelos y perpendiculares a la superficie de las láminas de grafeno, mientras que las direcciones de los ejes *x* e *y* están distribuidas estadísticamente. Si aumentamos la temperatura del recocido, la calidad de las muestras HOPG que vamos a obtener es mejor ya que el orden en la superficie de las muestras mejora mediante el recocido.

Las muestras empleadas en este trabajo se obtuvieron del *Research Institute "Graphite"* de Moscú [58] y de la compañía *Advanced Ceramics* de Estados Unidos [59] (véase la tabla I para mayor detalle). El tamaño típico de las muestras es aproximadamente de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . Se caracterizaron mediante la técnica de *Difracción de Rayos X de Alta Resolución*. La cantidad de impurezas metálicas se midió por Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) utilizando un haz de protones de 2 MeV, con un límite de detección mínimo menor de 2 mg/g. Es importante señalar que la concentración de impurezas es homogénea en ambas muestras. Hay otros elementos magnéticos presentes, pero no se mencionan en la tabla I debido a que su concentración es menor de 1 mg/g [43]. No obstante, si consideramos la señal magnética inducida por la cantidad de impurezas metálicas presentes en las muestras (ver figura 5.8 donde se muestran las curvas de histéresis de magnetización), estas no justifican el ferromagnetismo encontrado en las muestras HOPG. Esto significa que una cantidad tal de impurezas magnéticas produciría una señal magnética mucho mayor que la que se midió en las muestras; por consiguiente, no es un argumento sólido para justificar el ferromagnetismo encontrado en las muestras HOPG.

Muestra HOPG	Tipo II Semiconductora	Tipo I Metálica
Origen	Research Institute "Graphite" (Moscow)	Advanced Ceramics
FWHM	1.548°	0.451°
Fe	8 ± 2 µg/g	< 0.3 µg/g
Ni	0.8 ± 0.5 µg/g	< 0.4 µg/g
Mn	< 0.2 µg/g	< 0.3 µg/g
Cu	1.2 ± 0.5 µg/g	< 0.5 µg/g
Ca	2.6 ± 0.8 µg/g	7 ± 1 µg/g
Ti	0.8 ± 0.5 µg/g	7 µg/g

Tabla II Origen y características de las muestras HOPG estudiadas.

Las muestras HOPG también se caracterizaron mediante medidas de *Difracción de Rayos X* ( $\theta-2\theta$ ) con el fin de obtener las *rocking curves* (figura 5.18., véase el capítulo II de este trabajo para más detalles). Estas medidas ponen de manifiesto que no presentan fase romboédrica, sino solamente hexagonal [60].

Estas curvas indican cuál es el grado de orden presente en el área irradiada del cristal. Las dos muestras estudiadas presentan diferente anchura a media altura (FWHM) de la RC. La anchura de la curva en la muestra metálica es de 0.451° y en la semiconductora es de 1.458°. De acuerdo a los distintos valores de las FWHM de las RC, y considerando que cuanto más fino es el pico, mayor es el orden; en base a esto, la muestra HOPG de carácter metálico presenta mayor orden y posiblemente una menor cantidad de defectos que la muestra de carácter semiconductor

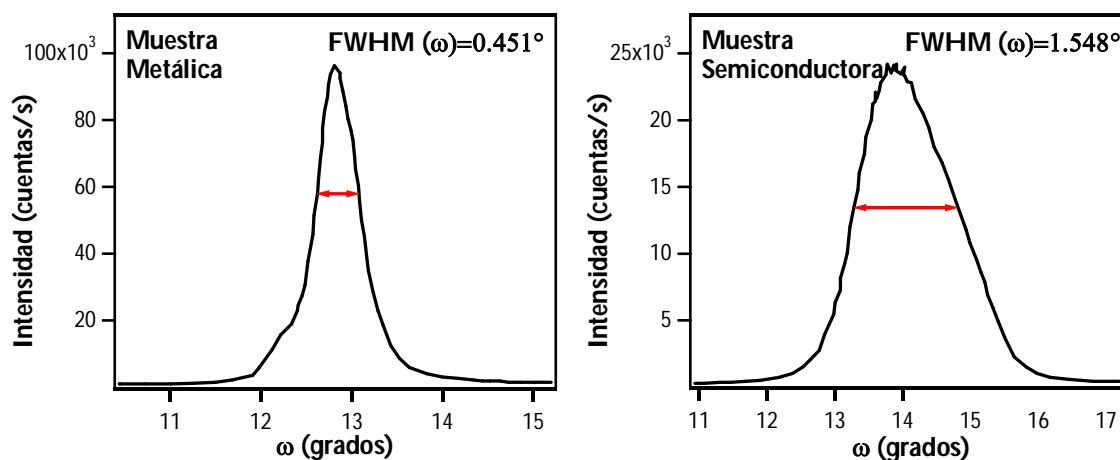


Figura 5.18. "Rocking Curves" de las muestras metálica y semiconductora.

Previamente, como se señaló en el apartado 5.3, se caracterizaron las propiedades magnéticas de estas muestras, la muestra más ordenada (tipo I) presenta un carácter ciertamente metálico.

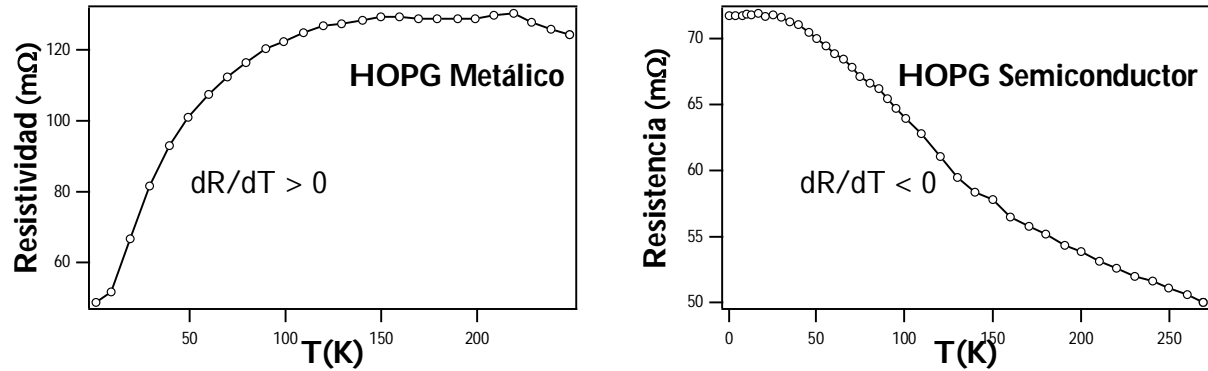


Figura 5.19. Dependencia con la temperatura de la resistividad en el plano basal para la muestra HOPG metálica y resistencia en el mismo plano para la muestra HOPG semiconductora.

En la figura 5.19. se muestra la resistencia normalizada de la muestra semiconductora y la resistividad de la muestra metálica en función de la temperatura. Ambas magnitudes se midieron en el plano basal de las muestras HOPG para comparar su comportamiento. Se midieron en un rango de temperaturas de entre 2 y 250 K. La resistencia eléctrica de un semimetal normalmente depende fuertemente de la temperatura, según aumenta la temperatura, la excitación térmica empuja los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, induciendo al mismo tiempo la aparición de huecos en la banda de valencia [61]. Ambos tipos de portadores, electrones en la banda de conducción y huecos en la de valencia, promueven la conductividad eléctrica. Así, observamos un comportamiento típico de semiconductor en una de las muestras HOPG  $dR/dT < 0$ , donde  $R$  es la resistencia. En los semiconductores la resistencia disminuye con la temperatura. Mientras, en la otra muestra HOPG, la actuación en cuanto a conductividad eléctrica es la misma que en los metales,  $d\rho/dT > 0$ , donde  $\rho$  es la resistividad y en estos aumenta con la temperatura.

### 5.5.2. Estructura de Bandas de Muestras HOPG

Se caracterizó la estructura de bandas de estas muestras de grafito HOPG mediante ARPES sin olvidar la relación que existe entre la conductividad eléctrica y los estados cercanos al nivel de Fermi.

Ya se ha descrito la estructura de bandas del grafito monocristalino y sus cuatro bandas principales ( $\sigma, \sigma^*, \pi$  y  $\pi^*$ ). El enlace más fuerte en el grafito se manifiesta como la banda de valencia de tipo  $\sigma$ , razón por la cual los estados  $\sigma$  están localizados a energías de enlace más altas que los de tipo  $\pi$ , del mismo modo esto explica la menor dispersión de las bandas de tipo  $\sigma$ .

Cerca del nivel de Fermi sólo encontramos bandas de tipo  $\pi$  (véase la figura 5.20.); en conjunto la estructura de bandas presenta una dispersión parabólica paralela a la superficie y

una fuerte localización perpendicular al plano basal. Por este motivo, el grafito se considera generalmente como un sólido bidimensional.

Dado que el grafito pirolítico (HOPG) tiene gran desorden azimutal, las bandas en el punto K resultarán como una mezcla de las bandas de M y K del grafito monocristalino [figura 5.20 (e) donde se representa la superposición de las bandas teóricas a lo largo de  $\Gamma\text{M}$  y  $\Gamma\text{K}$ ]. Si la superficie de Fermi en el grafito monocristalino venía definida por los cortes de la banda  $\pi_{1v}$  en los puntos K, este desorden azimutal implica que la superficie de Fermi en las muestras HOPG corresponde a una circunferencia.

A continuación se analizan las medidas de fotoemisión tomadas con luz sincrotrón a 73 eV de energía de fotón para las dos muestras HOPG. En primer lugar, en la figura 5.21., se presentan las curvas de distribución en energía para las dos muestras, se midieron a diferentes ángulos polares para barrer la dirección equivalente a  $\Gamma \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{M}$ , en ambas figuras resalta la curva en los puntos de alta simetría  $\Gamma$  y K, lo más relevante es que la muestra metálica presenta un pico significativo de mayor densidad electrónica cerca del nivel de Fermi, mientras que en la muestra semiconductor la intensidad de la banda que se aproxima a  $E_F$  es menor.

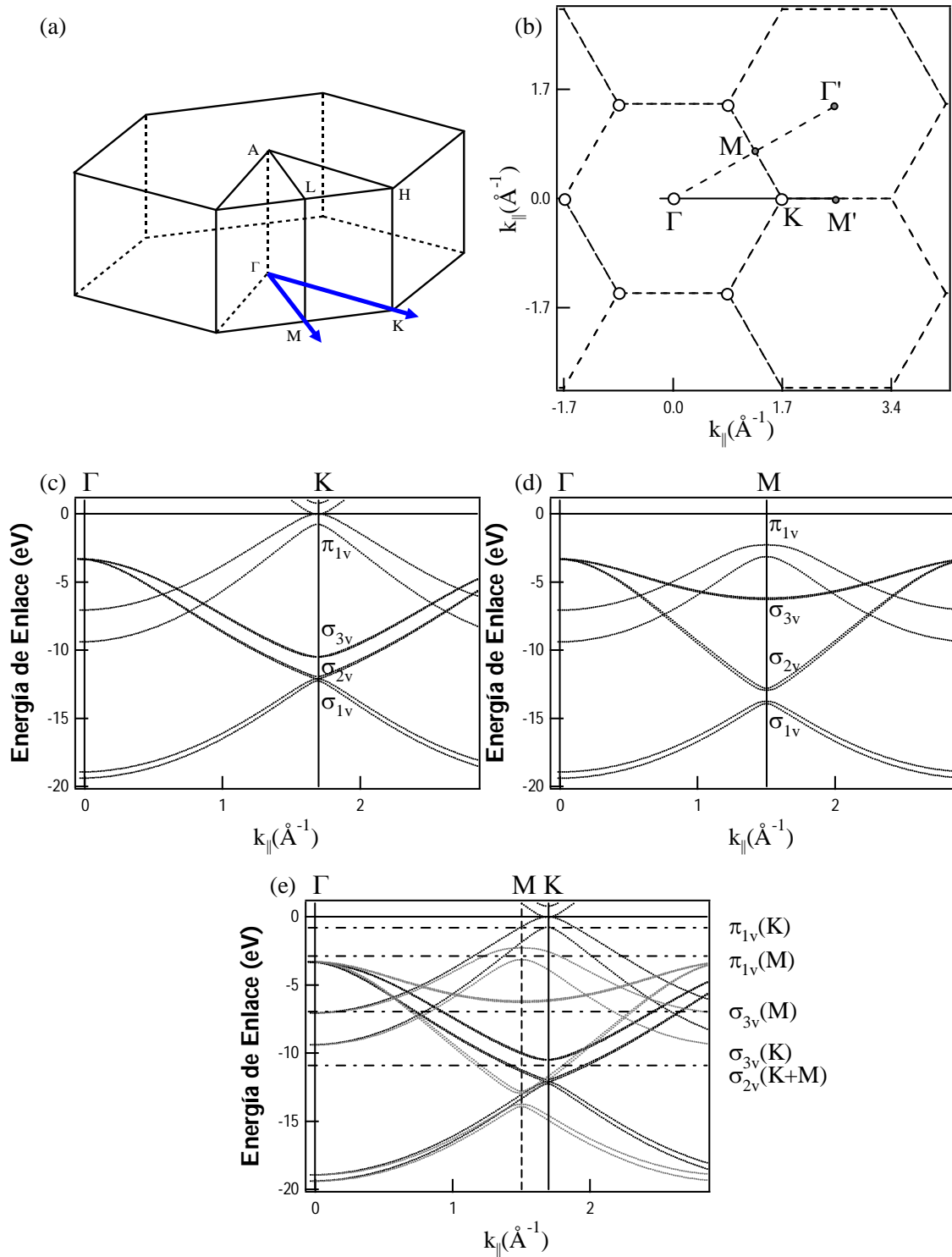


Figura 5.20. En el panel (a) se muestra la zona de Brillouin tridimensional del grafito; en el (b) vemos la primera zona de Brillouin bidimensional junto con las zonas de Brillouin vecinas. En los paneles (c) y (d) se representa la estructura de bandas teórica del grafito a lo largo de las direcciones de alta simetría  $\overline{\Gamma K}$  y  $\overline{\Gamma M}$  respectivamente. En ellas, aparece el nombre del orbital molecular que origina cada una de las bandas electrónicas. Este panel pretende favorecer la comprensión de la distribución de las bandas electrónicas en las muestras HOPG.

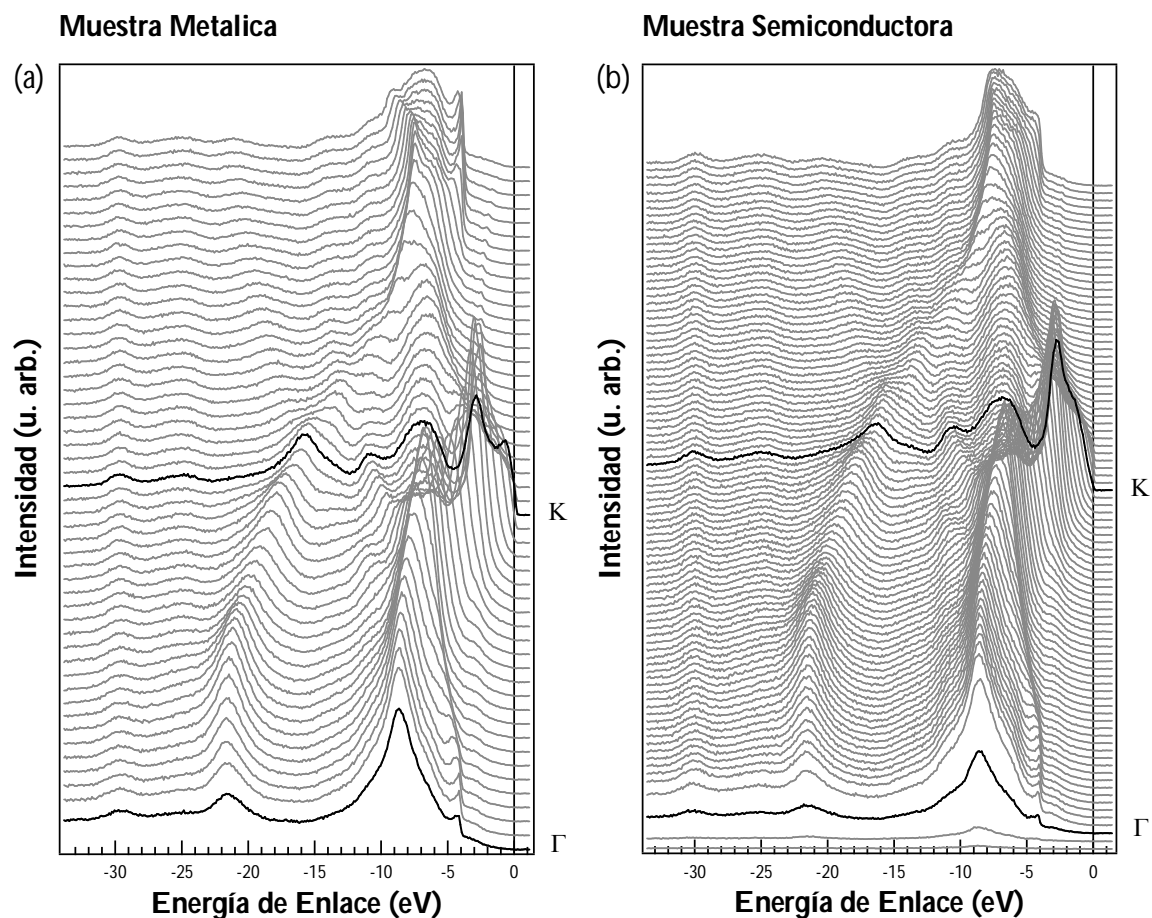


Figura 5.21. Curvas de distribución en energía de las muestras HOPG medidas a 73 eV: (a) muestra de carácter metálico y (b) muestra de carácter semiconductor.

Para obtener un análisis más detallado en las posiciones  $\Gamma$  y K se extraen las modulaciones de intensidad correspondientes a estos puntos, se examina cuidadosamente esta diferencia en los estados cercanos a  $E_F$  (figuras 5.22. y 5.23.):

En la figura 5.22. correspondiente a la dispersión de bandas en el punto K para los dos tipos de muestra HOPG se observa que ambos espectros son muy similares para todo el rango de energía de enlace, excepto cuando nos acercamos al nivel de Fermi. Si se hace un zoom unos pocos electrón-voltios por debajo del nivel de Fermi (esquina superior izquierda de la figura 5.22.), se ve la diferencia existente entre ambos tipos de muestra.



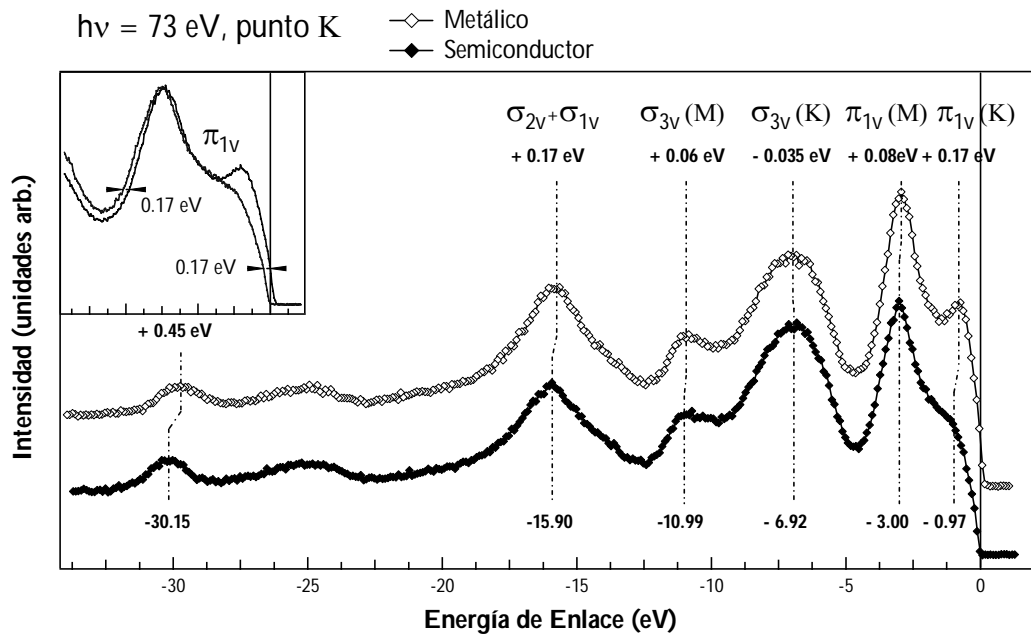


Figura 5.22. Comparación de la curva de distribución en energía de las dos muestras HOPG en el punto K de alta simetría. Destacado aparecen las dos curvas cerca del nivel de Fermi.

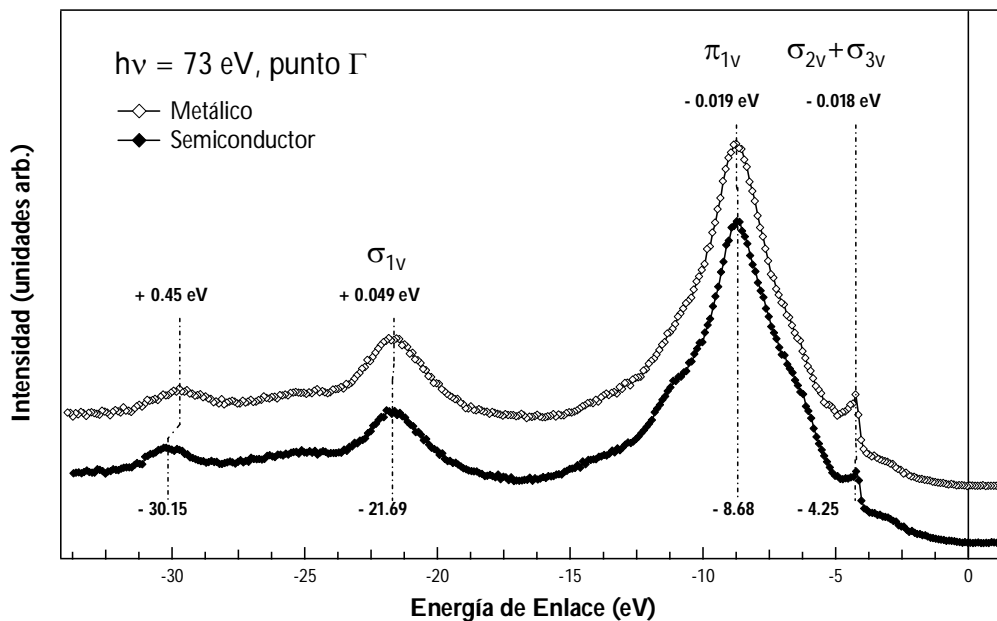


Figura 5.23. Comparación de la curva de distribución en energía de las dos muestras HOPG en el punto  $\Gamma$  de alta simetría.

Igualmente se detallan las EDCs correspondientes al punto  $\Gamma$  en la figura 5.23. , en este caso no se aprecian diferencias significativas, siendo el punto K el que distingue ambas muestras.

Se representa el mapa de intensidad (figura 5.24.), en función de la componente paralela del vector de onda del electrón y la energía de enlace (hasta 25 eV) para las muestras

HOPG metálica y semiconductor; en esta figura se analiza un rango de 6 eV de energía de enlace por debajo de  $E_F$  con el fin de describir los estados electrónicos más cercanos al nivel de vacío. Se han superpuesto en líneas discontinuas los cálculos teóricos en las direcciones de alta simetría  $\Gamma K$  y  $\Gamma M$  para el grafito monocristalino empleando la aproximación de enlace fuerte ("tight-binding").

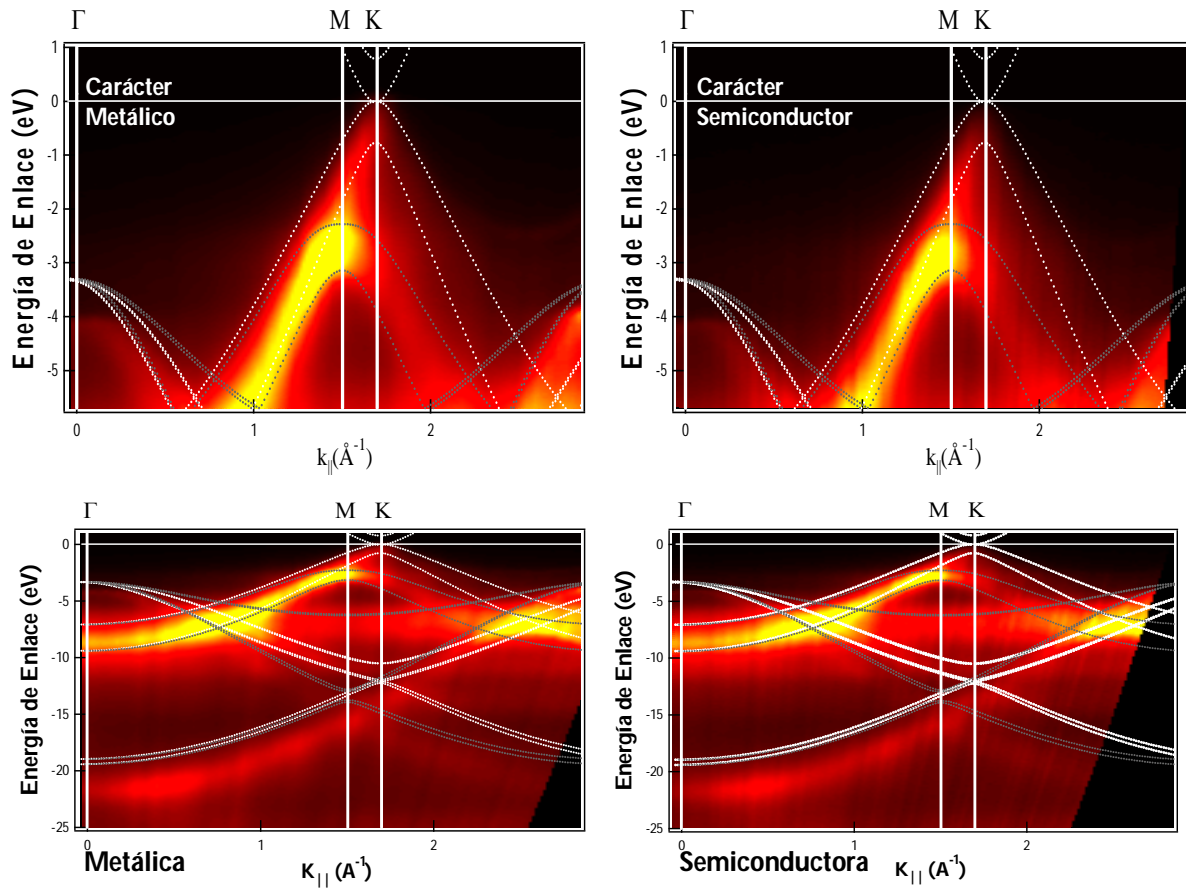


Figura 5.24. Peso espectral frente a energía de enlace a lo largo de las direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin del grafito medido a 73 eV para ambos tipos de muestra. Las líneas discontinuas representan los cálculos teóricos para un monocristal de grafito. La parte inferior de la figura muestra un zoom en los 6 eV de energía de enlace más cercanos al nivel de Fermi.

De acuerdo a lo esperado, los espectros de las muestras HOPG no muestran ninguna dependencia azimutal dado el desorden estructural rotacional intrínseco presente. Las bandas representadas en la figura, están bien definidas y siguen los patrones de dispersión predichos. Experimentalmente las bandas son bastante anchas debido al desorden azimutal ya mencionado, lo que hace difícil su identificación.

La integración de todos los fotoelectrones emitidos desde todas las direcciones azimutales promediadas explica este ensanchamiento. Para identificar las bandas experimentales cercanas al nivel de Fermi, nos valemos de las bandas teóricas del monocristal que se han superpuesto. La banda  $\pi_{1v}$  se visualiza fácilmente ya que es la más intensa. En la

dirección  $\Gamma K$  la banda se aproxima mucho al nivel de Fermi cuando la componente paralela del vector de onda  $\vec{k}_{\parallel}$  se aproxima al valor  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$  (correspondiente al punto K). Cuando  $\vec{k}_{\parallel}$  sobrepasa el punto K y entra en la segunda zona de Brillouin, la banda  $\pi_{1v}$  dispersa de nuevo hacia energías de enlace mayores.

Es importante destacar que en ambos tipos de muestra se observa una alta densidad de estados cerca del nivel de Fermi en el punto K, aunque sólo la muestra de carácter metálico lo alcanza. En la muestra de tipo semiconductor la banda  $\pi_{1v}$  dispersa hacia el nivel de Fermi aunque no llega a alcanzarlo.

### 5.5.3. HOPG frente a Grafito Monocristalino

En este apartado del capítulo, se aislaron los espectros individuales en el punto de alta simetría K del grafito monocristalino, y de las muestras caracterizadas de grafito pirolítico HOPG; para finalizar esta sección, se comparan los parámetros de la deconvolución para los dos tipos de muestras.

Se detalla a continuación una deconvolución pormenorizada en cada curva, comparando los parámetros del ajuste llevado a cabo en cada muestra; así, en primer lugar, se evalúa el ajuste en las dos muestras de grafito pirolítico y a continuación, se compara con el mismo ajuste en K del monocristal

### 5.5.4. Detalles de la Deconvolución

La forma del *fondo* o "*background*" del espectro está afectada por procesos de pérdida de energía inelástica de los electrones secundarios<sup>25</sup> y por los picos cercanos. De esta manera, se hace necesaria una aproximación razonable para el análisis de los datos espectroscópicos, tanto cualitativo como cuantitativo, siendo especialmente de relevancia si la aportación de varios componentes converge en un mismo espectro.

La elección de un modelo adecuado de fondo viene determinada por las condiciones de medida y por la importancia del mismo a la hora de obtener información. En el caso de un análisis simple, la sustracción del fondo antes de iniciar las iteraciones en el proceso de ajuste resulta ser una aproximación adecuada. Sin embargo, esto implica que, para obtener parámetros físicos aceptables debemos incluir la función fondo en dicho proceso iterativo; como se ha hecho en este caso.

Siguiendo este procedimiento, la función primaria  $F(E)$ , es decir la función que vamos a deconvolucionar, se obtiene a partir de la función obtenida experimentalmente  $M(E)$  y la función fondo  $U(E)$ , de acuerdo a la expresión<sup>26</sup>:

<sup>25</sup> Son electrones arrancados de la superficie de un sólido en un proceso de ionización producido por la interacción con la radiación primaria. La radiación primaria puede consistir en iones, electrones, o fotones, cuya energía debe ser mayor que el potencial de ionización del sólido.

<sup>26</sup> Todas las funciones involucradas dependen directamente de la energía cinética  $E_C$  representada por  $E$  en la (Continúa en la página siguiente)

$$F(E) = M(E) - U(E) \quad (5.4)$$

En nuestro caso, la función fondo  $U(E)$  corresponde a un fondo de tipo *Shirley* [62], que resulta ser una aproximación válida para el fondo inelástico tanto de los niveles electrónicos internos (o "*core levels*") como para los niveles más externos, ya que todos ellos están afectados por las pérdidas inelásticas de los fotoelectrones emitidos.

El cálculo del fondo, es un proceso iterativo y el número de ciclos de iteración debe ser lo suficientemente elevado para que la forma de la función fondo no varíe.

La expresión analítica para un fondo de tipo Shirley es:

$$U(E) = \int_E^\infty F(E) dE + C; C = \text{constante} \quad (5.5)$$

Se asume que en cada punto del espectro, la intensidad del fondo generado por electrones inelásticamente dispersados sólo procede de la dispersión de electrones con energía cinética más alta y de acuerdo con esto, es proporcional a la intensidad integrada de los fotoelectrones con energía cinética mayor [63]. Este método ha sido utilizado con éxito en un gran número de trabajos [64-67].

Una vez definida  $U(E)$ , se realiza la sustracción del fondo inelástico, obteniendo así la función sobre la que llevaremos a cabo la deconvolución. Para el espectro correspondiente al punto K del grafito en el rango de energía de enlace más cercano al nivel de Fermi y comprendido entre 0 y  $-12.9 \text{ eV}$ , se identifican normalmente cuatro niveles o bandas de energía, las enumero aquí de mayor a menor energía de enlace:  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$  y  $\pi^*$ .

Con el fin de determinar la posición de cada uno de estos niveles energéticos de la forma más precisa posible, se siguió el procedimiento utilizado por *Proctor* y *Sherwood* en la referencia [63], cuya utilidad ha sido avalada por otros trabajos anteriores [68-73]. Dicho procedimiento consiste en derivar los espectros a deconvolucionar. A pesar de que las derivadas no suministran una información muy precisa de la posición de los picos, representan una herramienta muy útil para el análisis ya que facilitan la determinación aproximada de la energía de enlace de los picos y la elección de los parámetros iniciales del ajuste (véanse las figuras 5.25. y 5.27. donde se muestran en la parte inferior de cada una de ellas las derivadas de las bandas en K para la muestra de grafito monocristalino y las dos muestras de grafito pirolítico altamente orientado, en la parte superior de las mismas figuras tenemos sus respectivas deconvoluciones).

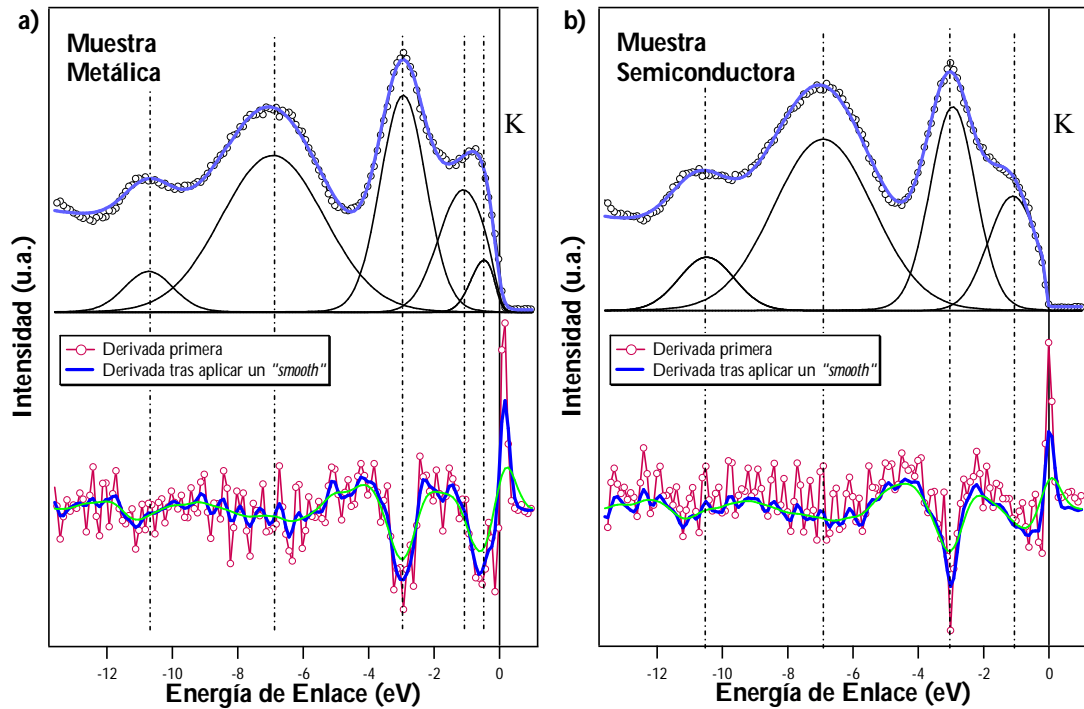


Figura 5.25. Deconvolución de las curvas de distribución en energía en el punto K en las muestras HOPG. En la parte inferior de la figura se muestra la primera derivada de la banda en el punto K, junto con la misma derivada tras aplicarle el filtro de suavizado. Obsérvese que los puntos críticos de las derivadas corresponden con la posición de las componentes originadas en el ajuste.

Debido al nivel de ruido presente en las derivadas correspondientes a las muestras de grafito pirolítico, hemos aplicado un filtro *Gaussiano* de suavizado ("*smoothing*") (figura 5.25.). Con lo que se consigue atenuar el ruido y al mismo tiempo reducir la variabilidad de los datos; esto nos permite evaluar más fácilmente sus puntos críticos (máximos, mínimos y puntos de inflexión) dónde fijaremos la energía de enlace inicial de las bandas para llevar a cabo la deconvolución. Esta operación de suavizado binomial, reemplaza la curva por la convolución de los datos con coeficientes normalizados derivados del triángulo de Pascal a un nivel igual al parámetro de suavizado. El algoritmo se derivó de la referencia [74].

A continuación, llevamos a cabo la deconvolución propiamente dicha para poder comparar los diferentes estados electrónicos entre las muestras. Para ello, hicimos una normalización al pico más alto, es decir, a la banda  $\pi$  más cercana al nivel de Fermi. Esto consiste en multiplicar el espectro en K por un factor que nos permita igualar las alturas de la banda que tomamos como referencia para efectuar la normalización (Tabla III). En nuestro caso, la referencia es la banda en K de la muestra HOPG de carácter metálico.

Espectro	Factor de Normalización
Grafito Monocristal	1.310
HOPG metálica	1
HOPG semiconductora	1.138

Tabla III Factores de multiplicación tomando como unidad la banda en K del grafito altamente orientado de carácter metálico.

Asimismo, para poder comparar los resultados de deconvolucionar los espectros, éstos deben estar correctamente alineados. Esto es, que los puntos correspondan a las mismas energías de enlace. Esto implica que cada espectro contenga el mismo o prácticamente el mismo número de puntos por electronvoltio. Para conseguirlo, interpolamos cada uno de ellos a 2500 puntos.

Una vez preparados los espectros, los deconvolucionamos individualmente. En cuanto a la función utilizada en el ajuste, debido a que, en este caso, la forma que adquieren las bandas cuando actúan mecanismos independientes no coincide ni con la de una Gaussiana ni con una Lorentziana puras se utiliza una convolución de ambas llamada *función de Voigt*.

Los coeficientes obtenidos en el ajuste, nos permitirán calcular una serie de parámetros útiles como son el área y la anchura a media altura de los picos, para comparar las distintas componentes de cada distribución de energía en el punto K, de acuerdo con las fórmulas siguientes:

✓ Área del pico (función Voigt) <sup>27</sup>

$$Area = FWHM(Lor) \frac{\sqrt{\pi}}{FWHM(Gauss)} \quad (5.6)$$

✓ Anchura a media altura (HWHM)<sup>28</sup>(W)

$$W(Gauss) = \frac{\sqrt{\ln(2)}}{FWHM(Gauss)} \quad (5.7)$$

$$W(Lor) = \frac{Intensidad}{FWHM(Gauss)} \quad (5.8)$$

$$W(Voigt) = \frac{W(Lor)}{2} + \sqrt{W(Lor)^{2/4} + W(Gauss)^2} \quad (5.9)$$

<sup>27</sup> FWHM es un acrónimo inglés cuyo significado es "full width at half maximum". La traducción correspondiente en español es "anchura a media altura". Dado lo extendido de su uso, de aquí en adelante emplearemos el acrónimo inglés por comodidad.

<sup>28</sup> HWHM también es un acrónimo inglés que significa "half width at half maximum", la anchura media a media altura; al igual que con FWHM utilizaremos el acrónimo inglés cuando corresponda.

### 5.5.5. Deconvolución: HOPG y Grafito Monocristalino

En la figura 5.25. se comparan las curvas de distribución en el rango de energía de enlace entre 0 y 14 eV deconvolucionadas para ambos tipos de muestras de grafito HOPG para un valor de  $|\vec{k}_{\parallel}| = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ . Este valor de la componente paralela del vector de onda corresponde al valor de  $\vec{k}_{\parallel}$  en los puntos de alta simetría K y  $M + 0.23 \text{ \AA}^{-1}$  en el espacio recíproco del grafito donde la banda  $\pi$  está más cerca del nivel de Fermi.

Ambas curvas son similares, la diferencia principal entre ellas se encuentra en el rango de 0-2 eV de energía de enlace. La banda  $\pi$  cercana al nivel de Fermi se muestra diferente en ambas muestras. Para hacer un análisis en profundidad se ajustan ambos espectros y se deconvolucionan siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

Se emplearon cuatro funciones de Voigt en cada una de las bandas del grafito. La anchura a media altura (FWHM) se mantuvo constante durante el procedimiento de ajuste. En el ajuste se dejó libre la intensidad del pico y la posición de la energía de enlace relativa al nivel de Fermi.

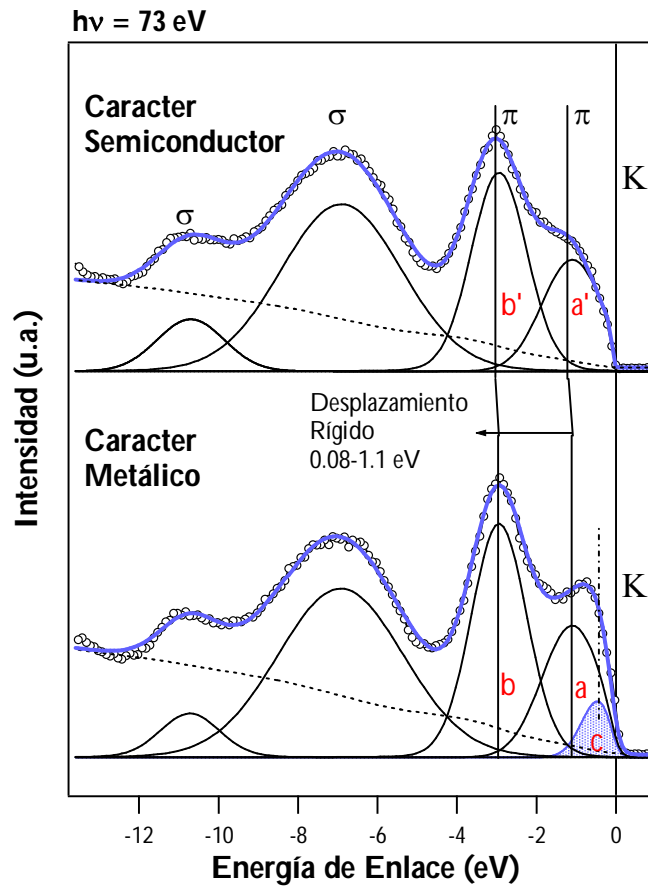


Figura 5.26. Estudio comparativo de la deconvolución de las curvas de distribución en energía en el punto K para las dos muestras HOPG de diferente carácter, metálico y semiconductor. Se empleó una energía de fotón de 73 eV y un ángulo de incidencia de la luz de 45°.

En la muestra de tipo II (semiconductora) encontramos los cuatro picos esperados correspondientes a cada una de las bandas ( $\sigma_{2v}$ ,  $\sigma_{3v}$  y  $\pi_{1v}$ ), mientras que en la muestra de tipo I (metálica) aparece un pico extra etiquetado como "c". Este pico no se superpone en energía con ninguno de los estados electrónicos de grafito cercanos al nivel de Fermi ya mencionados.

Mientras los dos picos con mayor energía de enlace aparecen en las dos muestras con igual intensidad, los picos restantes (etiquetados como "a" y "b") difieren considerablemente (véase la tabla III): Se aprecia un desplazamiento rígido de aproximadamente 0.1 eV desde el nivel de Fermi hacia mayores energías de enlace en la muestra semiconductora en relación con la muestra metálica. Un efecto similar (aunque mucho más intenso) está presente en la estructura de bandas cuando intercalamos un elemento donante en la estructura cristalina del grafito [54]

Un nuevo estado electrónico nombrado "c" ( $FWHM = 1.03$ ) aparece a una energía de enlace de 0.43 eV en la muestra que presenta cierto carácter metálico. Este pico es fundamental para obtener un ajuste correcto.

Muestra	Banda	E. Enlace (eV)	Intensidad (u. a.)	FWHM (Gaussiana)	FWHM (Lorentziana)
Tipo I	$\pi_{1v}(K)_a$	-1.10	35505.1	1.791	9.44 e-05
	$\pi_{1v}(M)_b$	-2.94	63841.5	1.604	7.75 e-02
	C	-0.43	7759.77	1.032	4.62 e-03
	$\sigma_{3v}(M)_d$	-6.92	105248	3.650	0.12
	$\sigma_{3v}(K)_e$	-10.80	19054	1.870	0.19
Tipo II	$\pi_{1v}(K)_{a'}$	-1.22	29883.9	1.791	9.44 e-05
	$\pi_{1v}(M)_{b'}$	-3.02	54199.6	1.604	7.75 e-02
	$\sigma_{3v}(M)_{d'}$	-6.91	99977.3	3.510	0.12
	$\sigma_{3v}(K)_{e'}$	-10.70	16554	1.980	0.18

Tabla IV Parámetros de la deconvolución de la banda en el punto de alta simetría K para las muestras HOPG. Aparecen sombreadas en gris las filas correspondientes a las bandas electrónicas que proceden de los orbitales  $\pi_{1v}(K)$  y  $\pi_{1v}(M)$ , que son los que se estudiarán en mayor detalle.



Banda	Intensidad [Tipo II/Tipo I]
$\pi_{1v}(K)$ [a'/a]	84,16 %
$\pi_{1v}(M)$ [b'/b]	84,89 %

Tabla V. Intensidad relativa de los picos correspondientes a las bandas  $\pi_{1v}(K)$  y  $\pi_{1v}(M)$ .

Las intensidades relativas de los picos son mayores en la muestra de tipo I (metálica). El pico (a') en la muestra semiconductor (tipo II) [que tiene como origen el estado electrónico  $\pi_{1v}(K)$ ], tiene una intensidad del 84,16 % respecto a la intensidad del pico (a) presente en la muestra metálica y el pico (b') [originado por el estado electrónico  $\pi_{1v}(M)$ ], es un 84,89 % del pico (b) (véase la tabla V)

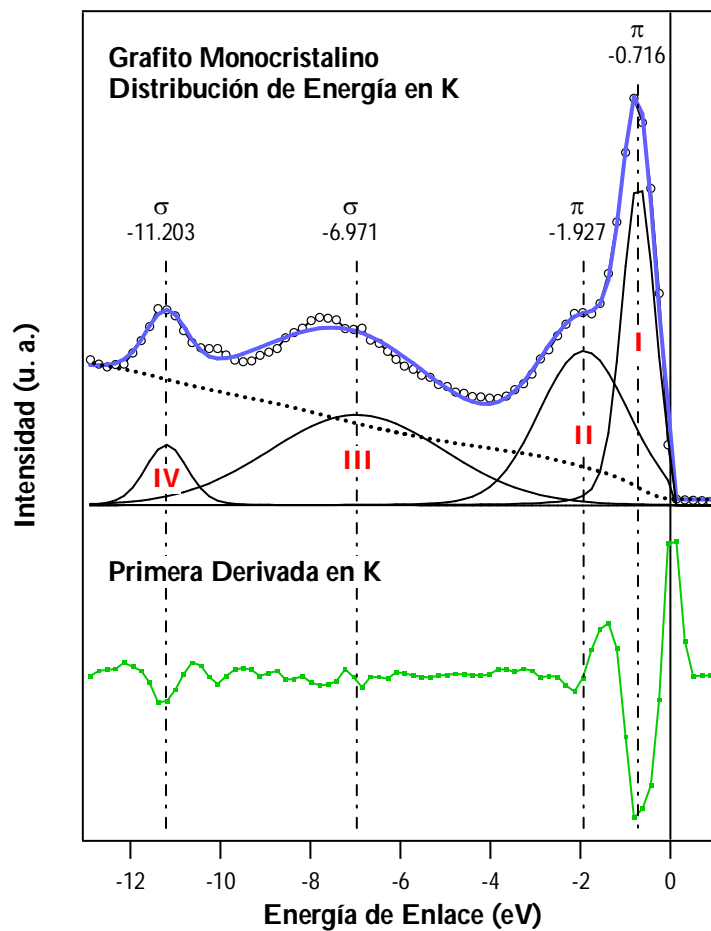


Figura 5.27. Deconvolución de la curva de distribución en energía en el punto K para la muestra de grafito monocristalino. En la parte inferior de la figura se muestra la derivada de la banda en el punto K. De forma similar que en las muestras HOPG, nótese la coincidencia en

la energía de enlace a la que aparecen los puntos críticos de la derivada con la de las crestas de las funciones de Voigt.

Características de las funciones de Voigt empleadas en el ajuste	Componentes Grafito Monocristalino			
Banda	$\pi_{1v} - I$	$\pi_{1v} - II$	$\sigma_{3v} - III$	$\sigma_{3v} - IV$
Energía de Enlace (eV)	-0.716	-1.927	-6.971	-11.203
Intensidad (u. a.)	27259.7	32717.6	36638.2	6295.2
FWHM(Gaussiana)	0.766	2.233	4.444	0.994
FWHM(Lorentziana)	0.2	0.2	0.2	0.2

Tabla VI. Parámetros de la deconvolución de la banda en K en la muestra de grafito Monocristalino. En el encabezado de cada columna aparece el tipo de banda junto con su origen. De igual manera que para las muestras HOPG, aparecen destacados los coeficientes resultantes del ajuste para las bandas  $\pi$  más cercanas al nivel de Fermi.

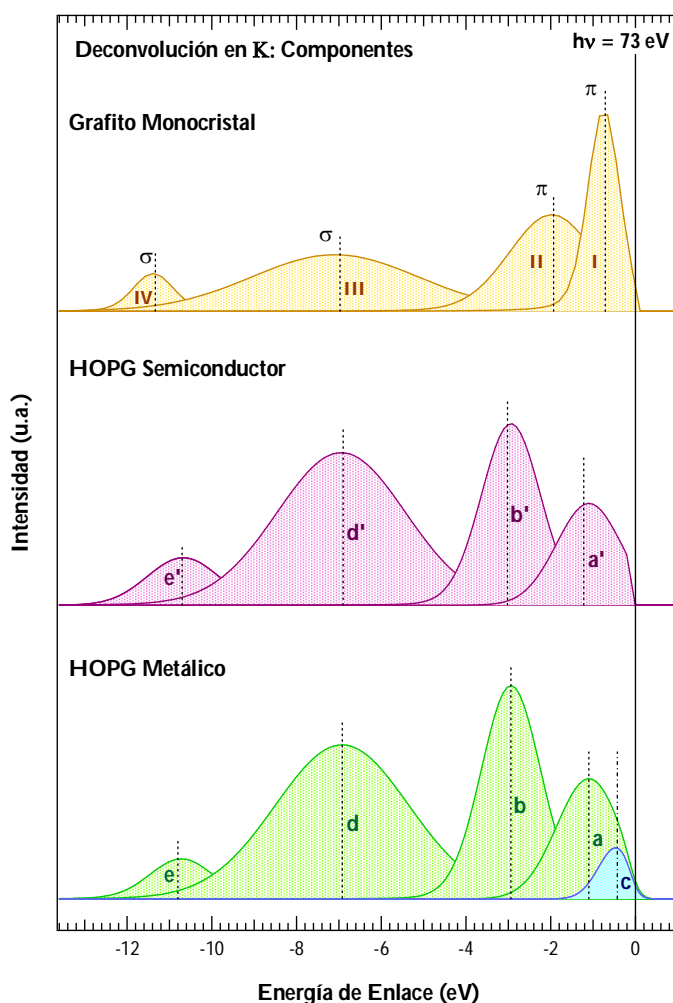


Figura 5.28. Componentes individuales resultantes de las diversas deconvoluciones para el punto K en grafito monocristalino y comparadas con el de las dos muestras HOPG.

A continuación y con el objetivo de hacer un análisis más detallado, se considerarán de forma independiente los parámetros calculados para cada una de las componentes en tablas comparativas individuales.

	Área	HWHM (G)	HWHM (L)	HWHM (V)	E. Enlace
C monocristalino (IV)	14514.3	0.837	0.201	0.943	-11.20
HOPG semiconductor (e')	14818.8	0.420	0.098	0.472	-10.70
HOPG metálico (e)	18060.1	0.445	0.106	0.501	-10.80

Tabla VII Parámetros correspondientes a las componentes con origen  $\sigma_{3v}(K)$ .

Como se ve en la figura 5.28., la componente de origen  $\sigma_{3v}(K)$  es la de menor intensidad, teniendo en cuenta los valores del área de pico. Este estado electrónico procede de los orbitales  $s$  y es similar en las tres muestras, aunque ligeramente más intensa en la muestra HOPG metálica. La anchura de todas las funciones implicadas en el ajuste (Gaussiana, Lorentziana y de Voigt) es aproximadamente el doble en el monocristal que en las muestras HOPG. Se observa que en todas ellas es mayor la componente Gaussiana que la Lorentziana. En este estado electrónico la energía de enlace es levemente mayor para el monocristal, tendencia que se mantiene en el estado  $\sigma_{3v}(M)$  procedente también de los orbitales  $s$  (tabla VIII).

	Área	HWHM (G)	HWHM (L)	HWHM (V)	E. Enlace
C monocristalino (III)	24452.5	0.187	0.450	0.517	-6.97
HOPG semiconductor (d')	50485.8	0.237	0.034	0.255	-6.92
HOPG metálico (d)	51108.8	0.230	0.033	0.247	-6.91

Tabla VIII Parámetros correspondientes a las componentes con origen  $\sigma_{3v}(M)$ .

Por los valores del área, se evidencia que la intensidad de la componente de origen  $\sigma_{3v}(M)$  es prácticamente el doble en cualquiera de las dos muestras de grafito HOPG en comparación con la del grafito monocristalino. En cambio, la función de Voigt en el grafito monocristalino es el doble de ancha que en HOPG, debido seguramente a la influencia de la componente Lorentziana. Esto indica que la componente  $\sigma_{3v}(M)$  proviene de una banda que es más ancha y difusa en el monocristal que en HOPG. Asimismo, la banda aparece a una energía de enlace ligeramente mayor en el monocristal.

La componente de origen  $\sigma_{3v}(M)$  es anómala en el grafito monocristalino. Si analizamos la dispersión de bandas teórica en la figura 5.20 (c) y (d) vemos que no debería aparecer intensidad alguna en el punto K a aproximadamente -7 eV de energía de enlace. El origen de esta componente en las muestras HOPG podría explicarse por el desorden que presenta a lo largo del eje vertical y que produce una mezcla de los estados electrónicos

procedentes de los puntos K y M, ya que en M si aparecen estados a  $-7 \text{ eV}$  de energía de enlace. Es una banda ancha, difusa y no dispersiva que se extiende desde  $-4$  hasta  $-10 \text{ eV}$

En cambio, el origen en el monocristal es incierto, ya que no se superponen los estados electrónicos de K y M. Pero si observamos más detenidamente la dispersión de bandas del monocristal y su derivada, en la figura 5.27., vemos que a  $-6.97 \text{ eV}$  de energía de enlace aparece una línea horizontal, difusa, pero perceptible, que prácticamente no dispersa. Esto se pone de manifiesto más claramente en su derivada, *Lanzara et al.* en la referencia [6], encuentran características no dispersivas a tres energías diferentes en muestras de grafito azimutalmente desordenado, una de ellas (llamada  $e_3$  en la publicación) aparece a  $-7.8 \text{ eV}$  de energía de enlace. Teniendo en cuenta que nuestra resolución es menor que en [6] y que hay menos de  $1 \text{ eV}$  de diferencia, podemos postular las mismas hipótesis para explicar la aparición de esta banda no dispersiva. Ésta, podría deberse a efectos de estructura de banda de volumen, más que a efectos de superficie. En [6] sugieren que podría explicarse por la pérdida de información del momento del electrón de dos formas diferentes, pero relacionadas ambas con la gran densidad de estados en los puntos extremos de la banda de energía [75]. Una posibilidad podría ser una transición indirecta, es decir, una transición en la que el momento  $\vec{k}_{\parallel}$  no se conserve en el proceso de fotoemisión; la otra sería el efecto de dispersión elástica de los electrones, bien en el estado final o en el inicial, a causa de inhomogeneidades o desorden.

	Área	HHWM (G)	HHWM (L)	HHWM (V)	E. Enlace
C monocristalino (II)	43775.9	0.373	0.089	0.420	-1.93
HOPG semiconductor (b')	59229.1	0.519	0.0483	0.569	-2.94
HOPG metálico (b)	70546.2	0.519	0.0483	0.569	-3.02

Tabla IX Parámetros correspondientes a las componentes con origen  $\pi_{1v}(\text{M})$

En esta componente se invierte la tendencia en cuanto a intensidades. En la tabla IX podemos ver que el área, o lo que es lo mismo, la intensidad, es mayor en las muestras HOPG que en el carbono monocristalino. En ambas muestras HOPG se pone de manifiesto el desplazamiento rígido de los estados más cercanos al nivel de Fermi hacia energías de enlace mayores con respecto al carbono monocristalino. Si observamos la figura 5.28. donde se muestran los resultados de la deconvolución de las tres muestras, se aprecia una disminución de la intensidad de esta componente en la muestra de C monocristalino debido a que su única contribución proviene de los estados  $\pi_{1v}(\text{M})$ . Este desplazamiento se evidencia también en la otra componente procedente de los enlaces  $\pi$ , y que es la más cercana al nivel de Fermi.

	Área	HWHM (G)	HWHM (L)	HWHM (V)	E. Enlace
C monocristalino (I)	81557.8	1.087	0.261	0.261	-0.71
HOPG semiconductor (a')	34021.4	0.465	5.27 e-05	0.465	-1.10
HOPG metálico (a)	35137.4	0.465	5.27 e-05	0.465	-1.22
Componente extra (c)	16992.6	0.807	4.45 e-03	0.809	-0.42

Tabla X Parámetros correspondientes a las componentes con origen  $\pi_{1v}(K)$ .

La componente  $\pi_{1v}(K)$  coincide con el estado electrónico más cercano al nivel de Fermi. La componente extra (c) de la última fila de la tabla corresponde al posible nuevo estado electrónico que se pone de manifiesto al deconvolucionar la banda en K.

En el grafito monocristalino, la banda  $\pi_{1v}(K)$  es mucho más intensa que en las muestras HOPG, incluso si en la muestra HOPG de carácter metálico sumamos la componente extra.

## 5.6. HOPG, GRAFITO MONOCRISTALINO Y GRAFITO MONOCRISTALINO CRECIDO SOBRE 6H - SiC(0001)

Ya se ha mencionado que existen en la literatura [6] evidencia de estados electrónicos no dispersivos en muestras de grafito azimutalmente desordenado. Estos estados no dispersivos aparecen en los máximos de intensidad de las bandas o en los puntos de silla, y se atribuyen a la pérdida de la información del momento provocado por algún proceso de fotoemisión o de dispersión elástica.

Mediante la técnica de fotoemisión resuelta en ángulo se detectaron estados no dispersivos en las muestras HOPG estudiadas y en este apartado se investigará su posible origen.

Las medidas ya realizadas sobre las muestras HOPG metálica y semiconductor y sobre grafito monocristalino, se completarán con medidas realizadas a muestras de grafito monocristalino crecido epitaxialmente sobre 6H - SiC(0001), asimismo se contrastarán con los cálculos teóricos realizados empleando la aproximación del enlace fuerte.

### 5.6.1. Crecimiento Epitaxial de la Muestra de Grafito

La última muestra de grafito estudiada se preparó mediante crecimiento epitaxial térmico sobre una superficie terminada con silicio de 6H - SiC(0001). El sustrato se cortó de una oblea comercial de 6H - SiC dopada con nitrógeno de 3mm de espesor. Se fijó en un portamuestras hueco de molibdeno con un sistema de calentamiento mediante bombardeo de electrones. Después de introducir la muestra en el sistema de ultra alto vacío, se calentó hasta 850 °C mientras se sometía a un flujo de silicio originado en una oblea de silicio calentada mediante una resistencia. Este procedimiento de limpieza, que elimina la capa nativa de óxido

superficial, lleva a la obtención de una reconstrucción  $Si(3 \times 3)$ . Después, se calentó la muestra durante unos minutos a una temperatura mayor de  $1100^\circ C$ . A esta temperatura, el  $SiC$  se disocia y el  $Si$  se sublima, dejando láminas ricas en carbono que tienden a generar la estructura del grafito. Se repitió el ciclo varias veces incrementando la temperatura de calentamiento hasta los  $1400^\circ C$ . Este procedimiento asegura un crecimiento lámina a lámina de gruesas capas de grafito epitaxial. La calidad cristalográfica de esta muestra se comprobó mediante LEED, se obtuvo un patrón de LEED  $(1 \times 1)$  que revela un perfecto orden azimutal. El grosor de la capa de grafito era tal que el  $SiC$  no se podía detectar ni mediante LEED ni midiendo por fotoemisión el nivel interno  $2p$  del silicio.

### 5.6.2. Estados no Dispersivos localizados en las Bandas de las Muestras Estudiadas

La estructura de la red real de un cristal ideal de grafito y la zona de Brillouin bi- y tridimensional se han representado en las figura 5.15. y 5.20. respectivamente. También se ha hablado de la estructura de bandas de las muestras de grafito HOPG. Debido al desorden azimutal presente las bandas a lo largo de las direcciones  $\Gamma K$  [figura 5.20 (c)] y  $\Gamma M$  [figura 5.20 (d)] están promediadas y así se han representado la estructura de bandas teórica [figura 5.20 (e)], sumando las contribuciones de ambas direcciones de simetría para lograr una mayor aproximación a la realidad de las muestras.

En la figura 5.29. se representa el mapa de la intensidad en función de la componente paralela del vector de onda  $\vec{k}_{||}$  frente a la energía de enlace del monocristal de grafito y los correspondientes a las muestras HOPG metálica y semiconductora, junto con los resultados obtenidos de láminas gruesas de grafito crecido epitaxialmente sobre un sustrato de  $SiC(0001)$ . Todos los espectros se midieron a una energía de fotón de  $73 \text{ eV}$  a diferentes ángulos polares para barrer la dirección  $\Gamma K(M)$  excepto las láminas gruesas de grafito epitaxial que se midieron a  $30 \text{ eV}$ .

Las cuatro imágenes de la figura 5.29. son similares, aunque también se aprecian diferencias notables. Los datos en las figuras 5.29 (a) y (b), correspondientes al grafito monocristalino de volumen y al grafito epitaxial crecido sobre  $SiC$ , son más intensos y mejor definidos que el resto de los datos. Las bandas correspondientes a las muestras HOPG [figuras 5.29 (c) y (d)] son más anchas, este ensanchamiento se justifica por el mayor número de defectos y por el desorden azimutal presente. Este desorden azimutal es la causa principal del ensanchamiento, y procede de la integración de los fotoelectrones emitidos desde todas las direcciones azimutales promediadas.

Como se ha indicado previamente en este mismo capítulo, ambos tipos de muestra HOPG muestran densidad de estados cerca del punto  $K$ , aunque sólo para la muestra de carácter metálico, la banda  $\pi_{1v}$  alcanza el nivel de Fermi. En la muestra HOPG de carácter semiconductor la banda  $\pi_{1v}$  igualmente dispersa hacia el nivel de Fermi pero sin alcanzarlo.

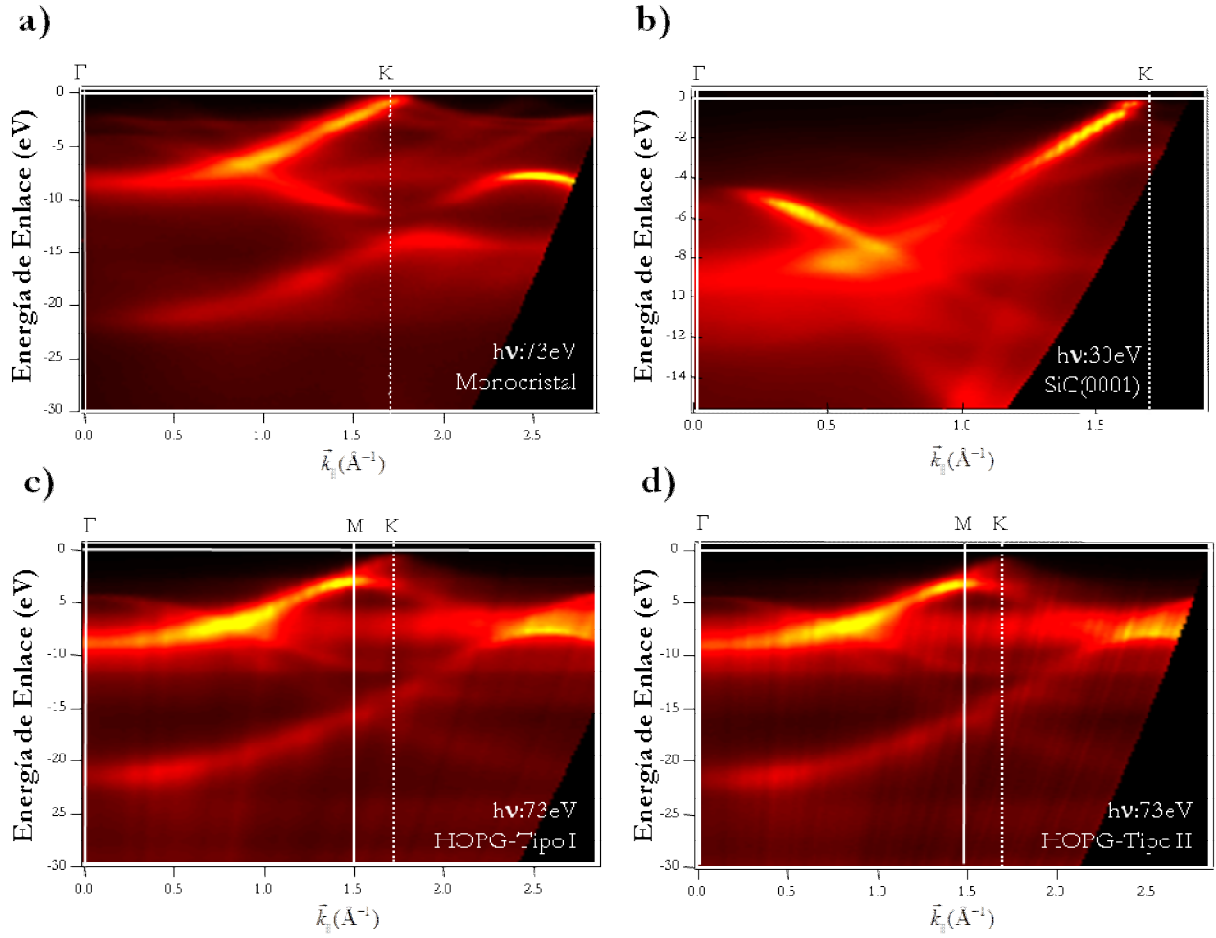


Figura 5.29. Representación de la intensidad frente a la energía de enlace a lo largo de la dirección de alta simetría  $\Gamma K$  de: (a) monocristal de grafito a  $73 \text{ eV}$  de energía de fotón, (b) grafito crecido sobre  $\text{SiC}$  medido a  $30 \text{ eV}$ , (c) HOPG tipo I de carácter metálico y (d) HOPG tipo II de carácter semiconductor a  $70 \text{ eV}$ .

Al examinar en detalle el mapa de intensidad de la dispersión de bandas, se identifican en las cuatro muestras investigadas, características no dispersivas localizadas a energías de enlace fijas. Estos estados localizados se atribuyeron a procesos indirectos de fotoemisión o dispersión elástica [6]. Pero esta interpretación es un tanto imprecisa y no queda claro si estos estados deberían estar presentes en todos los tipos de muestras de grafito y si son o no sensibles al grado de defectos, a la energía de fotón empleada así como a las geometrías concretas empleadas para llevar a cabo los experimentos de fotoemisión.

### 5.6.3. Derivadas de las Bandas Electrónicas

Para poner de manifiesto la existencia de los estados no dispersivos, en la figura 5.29. se muestran las derivadas primeras de los mapas de intensidad en función de la componente paralela del vector de onda  $\vec{k}_{\parallel}$  frente a la energía de enlace de las muestras investigadas.

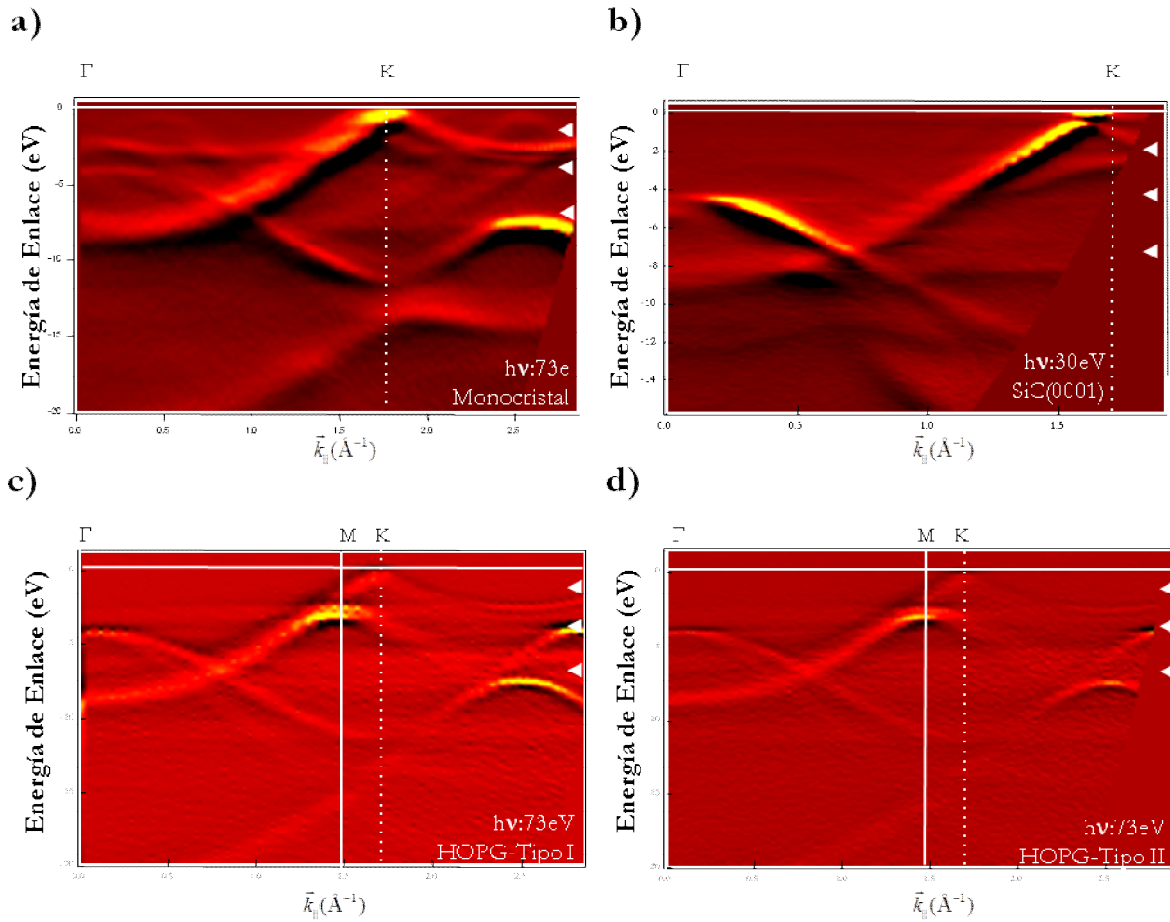


Figura 5.30. Primera derivada de la intensidad en función de la energía de enlace de los mapas de intensidad de la figura 5.29. Las flechas indican la energía de enlace a la que se encuentran los estados no dispersivos encontrados.

De esta forma podemos destacar los puntos críticos (valles o picos) en los datos experimentales que a veces no son fáciles de percibir. Las posiciones de los estados no dispersivos están señaladas con flechas a la derecha de cada panel. Aunque el valor exacto de la energía de enlace de cada uno de estos estados se puede determinar con mayor precisión empleando los cortes en las curvas de distribución en energía (EDCs) a lo largo de varios valores precisos de  $\vec{k}_{\parallel}$ .



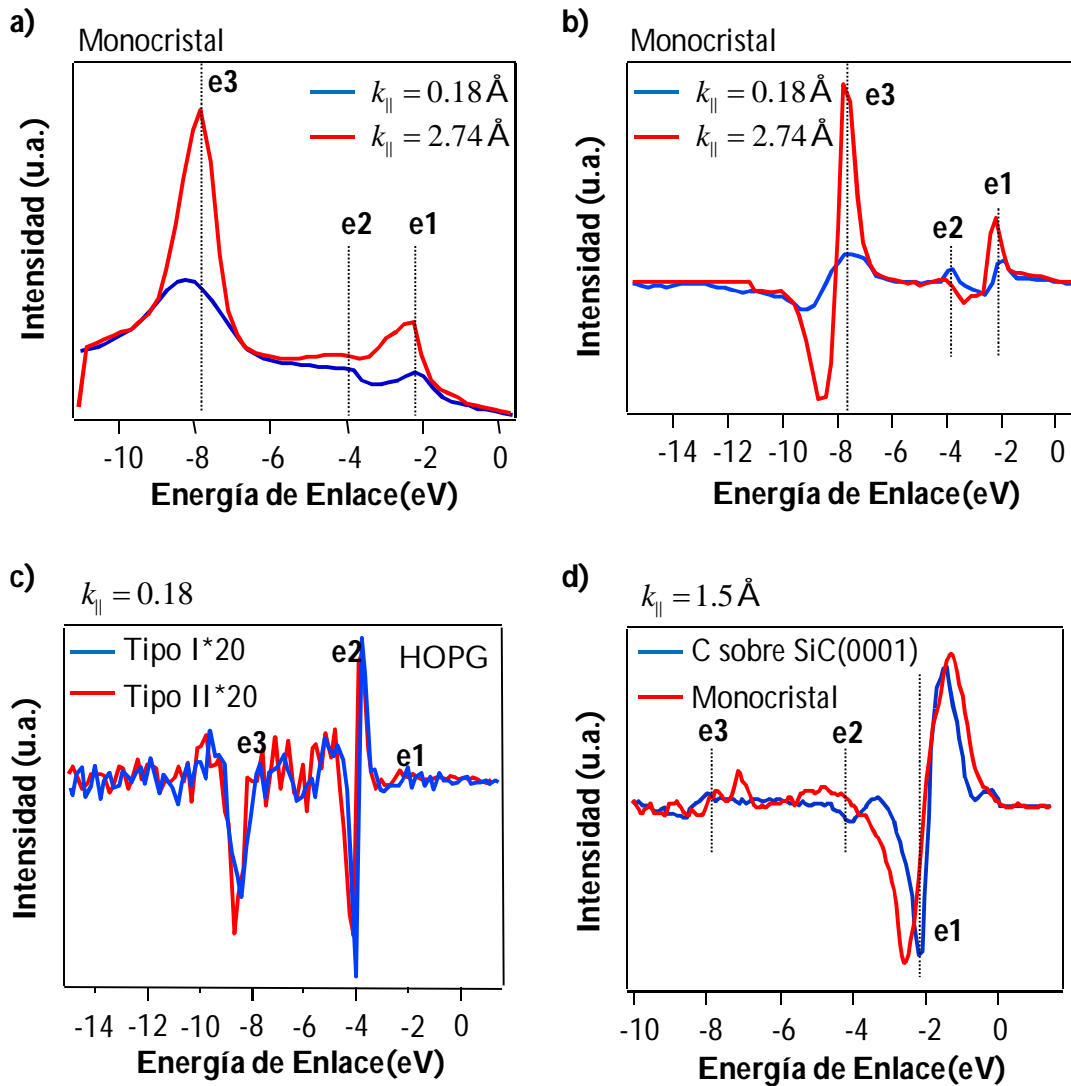


Figura 5.31. Curvas de distribución de la energía (EDC) (a) y primera derivada de las EDC (b) a dos valores diferentes de  $\vec{k}_{||}$  ( $0.18$  y  $2.74 \text{ \AA}^{-1}$ ) para la muestra de grafito monocristalino. En el panel (c) se muestra la comparación de la primera derivada de las EDCs para las dos muestras HOPG en  $\vec{k}_{||} = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$  usando una energía de fotón de  $73 \text{ eV}$ . En (d) se representa lo mismo que en (c) pero para las muestras de grafito monocristalino a  $\vec{k}_{||} = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  y con una energía de fotón de  $30 \text{ eV}$ .

En la figura 5.31. se muestran los cortes de las curvas de distribución en energía a valores constantes de la componente paralela del vector de onda  $\vec{k}_{||}$ , correspondientes a las muestras estudiadas. Este análisis confirma que además de los estados dispersivos “tradicionales” del grafito, en todas las muestras aparecen los estados no dispersivos denominados  $e_1$ ,  $e_2$  y  $e_3$ , que pueden identificarse como tres picos a las energías  $2.2$ ,  $4.0$  y  $7.7 \text{ eV}$  respectivamente. El conjunto completo de datos evidencia una similitud entre todas las muestras estudiadas. Aunque los estados no dispersivos estén presentes en todas las muestras, son sensiblemente menos intensos en las muestras más desordenadas. Por ejemplo, en una

muestra monocristalina se pueden identificar perfectamente todos los estados, aunque presentan diferente intensidad. Se observa que el estado  $e_3$  es fácilmente distinguible mientras que cuesta trabajo detectar los estados  $e_1$  y  $e_2$

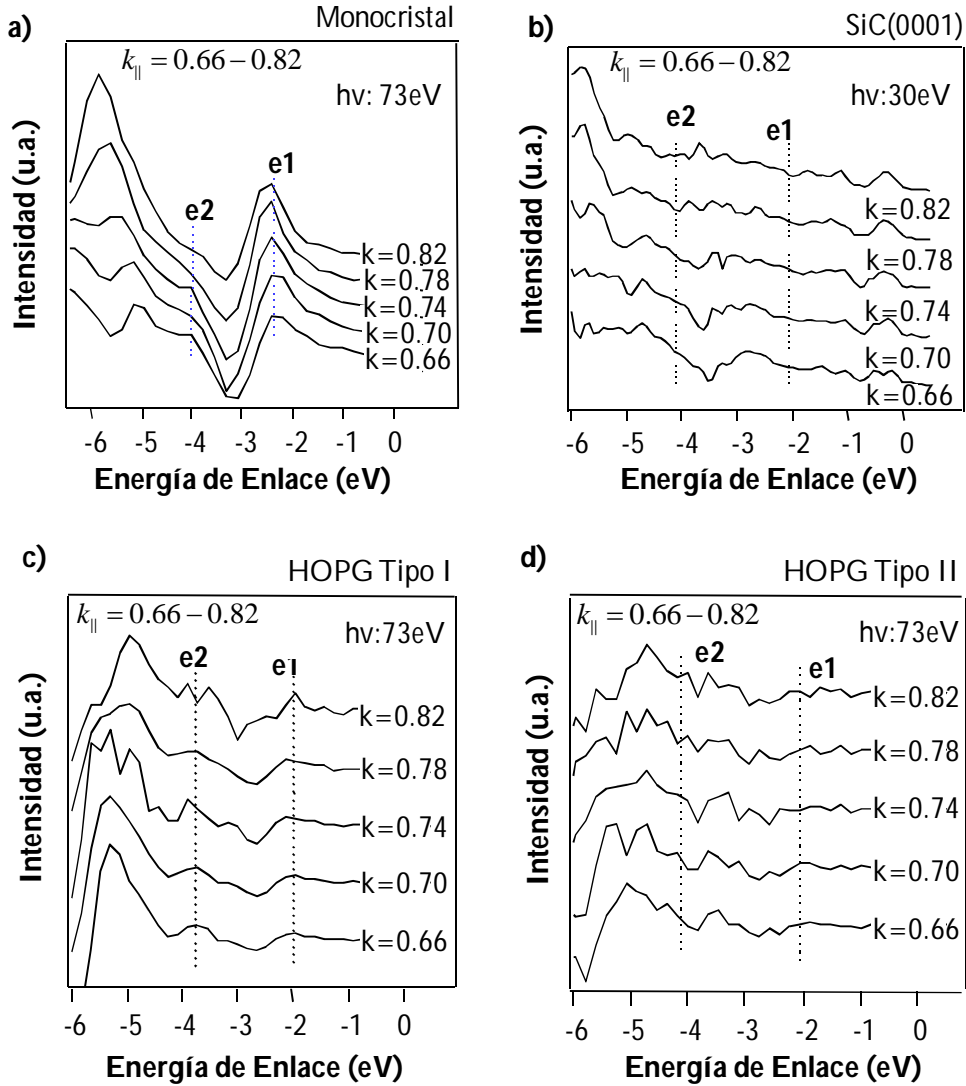


Figura 5.32. Curvas de distribución en energía (EDC) a diferentes valores de la componente paralela del vector de onda para (a) grafito monocristalino, (b) grafito/*SiC*, (c) HOPG de carácter metálico y (d) HOPG de carácter semiconductor.

En la figura 5.32. se muestran cortes de la primera derivada de las curvas de distribución en energía de las muestras a varios valores de  $\vec{k}_{\parallel}$ . Aunque las características son menos apreciables en algunos casos, los tres picos están presentes en todas las muestras. En la figura 5.33. se agrupan las EDCs en el punto K para las muestras investigadas. Las gráficas están dominadas por la presencia de la dispersión de las bandas electrónicas típicas del grafito que son más intensas. En esta figura no se aprecian los estados no dispersivos debido a su baja intensidad.

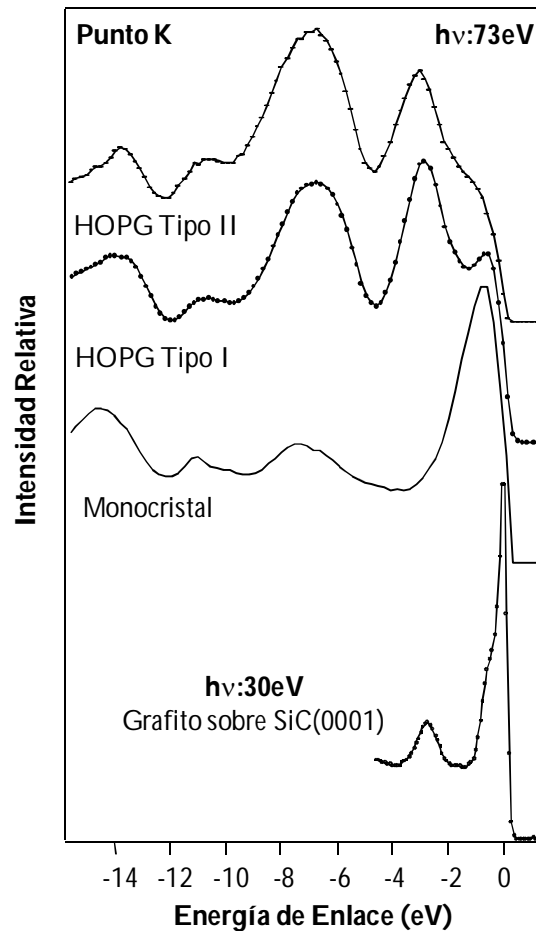


Figura 5.33. Espectro EDC en el punto K para las muestras investigadas. Las EDCs de las muestras de HOPG se han multiplicado por un factor de 18 para una mejor visualización de la figura.

Resumiendo, se han comparado diferentes muestras, a diferente energía de fotón, que indican que los estados localizados muestran un carácter intrínseco y de volumen. Estos estados se localizan a la misma energía de enlace para las distintas muestras, a pesar de las variaciones en la intensidad debidas al aumento de desorden azimutal de las muestras de grafito pirolítico.

En cuanto al origen de estos estados, es conveniente mencionar los cálculos llevados a cabo por Pereira *et al.* [76]. En esta publicación se ha calculado la densidad de estados ocupados (DOS) cerca de las vacantes y se ha observado que inducen la formación de estados localizados. De acuerdo con los argumentos generales válidos para la ecuación de Dirac bidimensional, encuentran estados localizados en el nivel de Fermi, si la estructura electrónica “limpia” muestra simetría electrón-hueco. En la ausencia de la simetría electrón-hueco, estos estados son desplazados y ensanchados. En un sistema con una concentración de impurezas finita, encuentran un pico bien definido construido a partir de estados localizados superpuestos sobre una densidad de estados ocupados (DOS) finita y sin estructura, de igual forma inducida por las vacantes. Sus hallazgos indicarían que las características principales de su estructura electrónica se extenderían alrededor de las impurezas.

Se han estudiado las propiedades electrónicas de diferentes muestras de grafito, grafito monocristalino, grafito HOPG- dos muestras con diferente origen y grafito crecido sobre SiC.

La comparación electrónica de los espectros para dos muestras HOPG de diferente origen indica presenta en rasgos generales gran semejanza aunque existen diferencias electrónicas relacionadas con diferencias entre sus propiedades magnéticas observadas una muestra sería metálica y otra semiconductora, así se identifica un nuevo estado cerca del nivel de Fermi en el punto K de la Zona de Brillouin para la muestra que presenta un carácter metálico. Las bandas se ensanchan dado el desorden estructural azimutal de las muestras.

Las muestras de grafito monocristalino y grafito crecido sobre SiC presentan perfectamente las bandas electrónicas descritas teóricamente empleando "tight binding", presentan bandas más intensas y con mejor resolución que las medidas para HOPG.

En todas las muestras se encuentran estados electrónicos no dispersivos.

## 5.7. BIBLIOGRAFÍA

1. International committee for characterization and terminology of carbon "first publication of 30 tentative definitions" Carbon, 1982. **20**,(5): p. 445-449
2. Kempa, H., et al., Magnetic-field-driven superconductor–insulator-type transition in graphite. Solid State Communications, 2000. **115**: p. 539
3. Kopelevich, Y., Lemanov, V., Moehlecke, S., Torres, J. H. S., Physics of the Solid State, 1999. **41**: p. 1959
4. Kopelevich, Y., Esquinazi, P., Torres, J. H. S., Moehlecke, S., *Ferromagnetic- and Superconducting-Like Behavior of Graphite*. Journal of Low Temperature Physics, 2000. **119**: p. 691
5. Pantin, V., Avila, J., Valbuena, M.A., Esquinazi, P., Dávila, M.E., Asensio, M.C., *Electronic properties of high oriented pyrolytic graphite: Recent discoveries* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**,(1-3): p. 546
6. Zhou, S. Y., Gweon, G.-H., Sparatu, C.D., Graf, J., Lee, D.-H., Louie, S.G., Lanzara, A., *Coexistence of sharp quasiparticle dispersions and disorder features in graphite*. Phys. Rev. B, 2005. **71**: p. 161403(R)
7. Sugawara, K., Sato, T., Souma, S., Takahashi, T., Suematsu, H., Fermi surface and edge-localized states in graphite studied by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy. Phys. Rev. B, 2006. **73**.045124
8. Delhaès, P., *Polymorphism of Carbon*, in *Graphite and Precursors*, P. Delhaès, Editor 2000, Gordon and Breach Science Publishers: Paris. p. 1-24.
9. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 2004. **306**,(5696): p. 666-669
10. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., *Electronic Band Structure of Graphites*, in *Graphite and Precursors*, P. Delhaès, Editor 2000, Gordon and Breach Science Publishers: Paris. p. 25-44.
11. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Shallgy, R.E., *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**,(162)
12. Fitzer, E., Kochling, K. H., Boehm, H. P., Marsh, H., Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Pure & Appl. Chem., 1995. **67**,(3): p. 473-506
13. Klein, C. A., Holland, M. G., Thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite at Low Temperatures. I. Turbostratic Structures. Phys. Rev., 1964. **136**: p. 575-590
14. Pauling, L., *The Structure and Properties of Graphite and Boron Nitride*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 1966. **56**: p. 1646-1652
15. Pierson, H. O., *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Properties, Processing and Applications*. Materials Science and Process Technology Series, ed. R.F. Bunshah, McGuire, G. E.1993, New Jersey, U.S.A.: Noyes Publications.
16. McConnell, H. M., *Ferromagnetism in Solid Free Radicals*. J. Chem. Phys., 1963. **39**: p. 1910

17. McConnell, H. M., Proc. R. A. Welch Found. Conf. Chem. Res., 1967. **11**: p. 144
18. Makarova, T., *Magnetism of Carbon Based Materials*. Studies of High Temperature Superconductors, 2003. **45**: p. 107
19. Ovchinnikov, A. A., Spector, V. N., *Organic Ferromagnets. New Results*. Synth. Metals, 1989. **27**: p. 615-624
20. Manriquez, J. M., Yee, G. T., McLean, R. S., Epstein, A. J., Miller, J. S., *A Room-Temperature Molecular/Organic-Based Magnet*. Science, 1991. **252**: p. 1415
21. Murata, K., Ushijima, H., Ueda, H., Kawaguchi, K., Magnetic properties of amorphous-like carbons prepared by tetraza compounds by the chemical vapour deposition (cvd) method. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1991: p. 1265
22. Murata, K., Ushijima, H., Ueda, H., Kawaguchi, K., *A stable carbon based organic magnet*. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1992: p. 567
23. Tanaka, K., Kobashi, M., Sanekata, H., Takata, A., *Peculiar magnetic property of pyrolytic carbon prepared from adamantane*. J. Appl. Phys. , 1992. **71**,(836)
24. Kawabata, K., Mizutani, M., Fukuda, M., Mizogami, S., *Ferromagnetism of Pyrolytic Carbon Under Low-temperature Growth by the CVD Method*. Synthetic Metals, 1989. **33**: p. 399-402
25. Höhne, R., Esquinazi, P., *Can Carbon Be Ferromagnetic?* Adv. Mater., 2002. **14**: p. 753
26. Makarova, T., Sundqvist, B., Höhne, R., Esquinazi, P., Kopelevich, Y., Scharff, P., Davydov, V. A., Kashevarova, L. S., Rakhmanina, A. V. , *Magnetic Carbon*. Nature, 2001. **413**,(716)
27. Kopelevich, Y., Esquinazi, P., Torres, J., Moehlecke, *Ferromagnetic- and Superconducting-Like Behavior of Graphite*. J. Low Temp. Phys., 2000. **119**: p. 691
28. Ovchinnikov, A. A., Shamovsky, I. L., *The structure of the ferromagnetic phase of carbon*. J. of Molecular Structure (Theochem), 1991. **251**: p. 133
29. González, J., Guinea, F. and Vozmediano, M. A. H., *Electron-electron interactions in graphene sheets* Phys. Rev. B, 2001. **63**: p. 134421
30. Ohldag, H., Tylliszczak, T., Höhne, R., Spemann, D., Esquinazi, P., Ungureanu, M., Butz, T., *p-Electron Ferromagnetism in Metal-Free Carbon Probed by Soft X-Ray Dichroism*. Physical Review Letters, 2007. **98**: p. 187204-187207
31. Stöhr, J., Wu, Y., Hermsmeier, B. D., Samant, M. G., Harp, G. R., Koranda, S., Dunham, D., Tonner, B. P., *Element-Specific Magnetic Microscopy with Circularly Polarized X-Rays*. Science, New Series, 1993. **259**: p. 658-661
32. Stöhr, J., Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. **200**: p. 470-497
33. Reichart, P., Spemann, D., Hauptner, A. Bergmaier, A. Hable, V., Hertenberger, R., Greubel, C., Setzer, A., Dollinger, G., Jamieson, D.N., Butz, T., Esquinazi, P., *3D-Hydrogen analysis of ferromagnetic microstructures in proton irradiated graphite* Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 2006. **249**: p. 286-291
34. Flandrois, S., *Magnetic Properties of Graphite and Graphitic Carbons*, in *Graphite and Precursors*, P. Delhaës, Editor 2000, Gordon and Breach Science Publishers: Paris. p.

- 71-85.
35. Poquet, E., Lumbroso, N., Hoarau, J., Marchand, A., Pacault, A., Soule, D. E., *Study of the diamagnetism of single crystals of graphite*. J. Chim. Phys., 1960. **57**: p. 866
  36. Ganguli, N., Krishnan, K.S., *The Magnetic and Other Properties of the Free Electrons in Graphite*. Proc. Roy. Soc. London, 1941. **A117**: p. 168
  37. McClure, J. W., *Diamagnetism of graphite*. Phys. Rev., 1956. **104**,(3): p. 666-671
  38. Sharma, M. P., Johnson, L. G., McClure, J. W., *Diamagnetism of graphite*. Phys. Rev. B, 1974. **9**,(6): p. 2467-2475
  39. Slonczewski, J. C., Weiss, P.R., *Band Structure of Graphite*. Phys. Rev., 1958. **109**,(2): p. 272-279
  40. Maaroufi, A., Flandrois, S., Coulon, C., Rouillon, J. C., *Magnetic anisotropy of graphite and electronic energy band parameters*. J. Phys. Chem. Solids, 1982. **43**,(12): p. 1103-1109
  41. Esquinazi, P., Han, K. H., Höhne, R., Spemann, D., Setzer, A., Butz, T., *Examples of room-temperature magnetic ordering in carbon-based structures* Phase Transitions, 2005. **78**: p. 155-168
  42. Kopelevich, Y., Esquinazi, P., Torres, J. H. S., da Silva, R. R., Kempa, H., Mrowka, F., Ocaña, R., *Metal-Insulator-Metal Transitions, Superconductivity and Magnetism in Graphite*. Studies of High Temperature Superconductors, 2003. **45**: p. 59-106
  43. Esquinazi, P., Setzer, A., Höhne, R., Semmelhack, C., Kopelevich, Y., Spemann D., Butz, T., Kohlstrunk, B., Losche, M., *Ferromagnetism in oriented graphite samples*. Phys. Rev. B, 2002. **66**: p. 24429
  44. Kusakabe, K., Maruyama, M., *Magnetic nanographite*. Phys. Rev. B 2003. **67**: p. 092406
  45. Mercier, J. P., Zambelli, G., Kurz, W., *Introduction to Materials Science*. Series in Applied Chemistry and Materials Science, ed. É.s.e.m.E. SAS2002, Paris: Louis-Jean.
  46. Fujita, M., Wakabayashi, K., Nakada, K., Kusakabe, K., *Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge*. J. Phys.Soc. Japan, 1996. **65**: p. 1920
  47. Banerjee, S., Sardar, M., Gayathri, N., Tyagi, A. K., Raj, B., *Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces containing ribbons and edges*. Phys. Rev. B, 2005. **72**: p. 075418
  48. Nakada, K., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*. Phys. Rev. B, 1996. **54**: p. 17954-17961
  49. Hauptmann, J. R., Spin-Transport in Carbon Nanotubes, in Ørsted Laboratory, Niels Bohr Institute for Astronomy, Physics and Geophysics2003, University of Copenhagen. p. 144.
  50. McClure, J. W., *Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect*. Phys. Rev., 1957. **108**,(3): p. 612-618
  51. McClure, J. W., *Energy Band Structure of Graphite*. IBM Journal of Research and Development, 1964. **8**,(3): p. 255-261
  52. Bernal, J. D., *The Structure of Graphite* Proc. Roy. Soc., 1924. **A106**: p. 749-773
  53. McClure, J. W., *Electron Energy Band Structure and Electronic Properties of*

- Rhombohedral Graphite. Carbon, 1969. **7**: p. 425-432
54. Molodtsov, S. L., Schiller, F., Danzenbacher, S., Richter, M., Avila, J., Laubschat, C., Asensio, M.C., *Folded bands in photoemission spectra of La-graphite intercalation compounds*. Phys. Rev. B, 2003. **67**: p. 0115105
  55. González, J., Guinea, F., Vozmediano, M., Phys. Rev. B, 2001. **63**: p. 134421
  56. Wakabayashi, K., Fujita, M., Ajiki, H., Sigrist, M., Physica B, 2000. **280**: p. 388
  57. Strocov, V. N., Charrier, A., Themlim, J.M., Rohlfing, M., Claessen, R., Barrett, N., Avila, J., Sanchez, J., Asensio, M.C., Phys. Rev. B, 2001. **64**: p. 75105
  58. Brandt, N. B., Kotosonov, A.S., Kuvshinnikov, S.V., Semenov, M.V., Sov. Phys. JETP, 1980. **52**: p. 476
  59. <http://www.advceramics.com/>,
  60. Kelly, B. T., *Physics of Graphite*1981, London/New Jersey: Applied Science Publishers.
  61. Ashcroft, N. W., Mermin, N.D., *Solid State Physics*1976, United States of America: Thomson Learning, Inc.
  62. Shirley, D. A., Phys. Rev. B, 1972. **5**: p. 4709-4714
  63. Proctor, A., Sherwood, P. M. A., Anal. Chem., 1982. **54**: p. 13-19
  64. Barrie, A., Street, F.J., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1975,(7): p. 1-31
  65. Fischer, D. W., Adv. X-Ray Anal., 1969. **13**: p. 159-181
  66. Krause, M. O., Carlson, T.A., Dismukes, R.D., Phys. Rev., 1968. **170**: p. 37-47
  67. McIntyre, N. S., Zetaruk, D.G., Anal. Chem., 1975. **49**: p. 1521-1529
  68. Inouye, T., Harper, T., Rasmussen, N.C., Nucl. Instrum. Methods, 1969. **67**: p. 125-132
  69. Morrey, J. R., Anal. Chem., 1968. **40**: p. 905-914
  70. Pavlath, A. E., Millard, M.M., Appl. Spectrosc., 1979. **33**: p. 502-514
  71. Pireaux, J. J., Appl. Spectrosc., 1976. **30**: p. 219-224
  72. Westerberg, A. W., Anal. Chem., 1969. **41**: p. 1770-1777
  73. Yule, H. P., Anal. Chem., 1966. **38**: p. 103-105
  74. Marchand, P., Marmet, L., Rev. Sci. Instrum., 1983. **54**,(8): p. 1034
  75. Bianconi, A., Hagström, S.B.H., Bachrach, R.Z., Phys. Rev. B, 1977. **16**: p. 5543
  76. Pereira, V. M., Guinea, F., Lopes dos Santos, J. M. B., Peres, N. M. R., Castro Neto, A. H., Phys. Rev. Lett., 2006. **96**.036801



## CONCLUSIONES

El trabajo experimental de esta memoria, se ha desarrollado empleando técnicas basadas en la espectroscopía de fotoelectrones. La técnica de difracción de fotoelectrones (PED) se ha empleado para llevar a cabo la determinación estructural de la intercara metal-semiconductor y la técnica de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) para estudiar la estructura electrónica de diversas muestras de grafito.

En ambos tipos de experimentos se ha empleado la luz sincrotrón; las medidas se tomaron en la línea de luz franco-española (SU8) del anillo de almacenamiento Super Aco, en el LURE situado en Orsay (Francia). En este sistema experimental la toma de datos, tanto en los difractogramas como en la dispersión de bandas y en la superficie de Fermi, se llevaban a cabo en modo automático; además la línea SU8 poseía un elevado flujo en el rango de bajas energías, necesario para el estudio de los electrones próximos al nivel de Fermi.

La estación experimental optimizada para desarrollar este tipo de ensayos, permitía trabajar con dos geometrías de detección diferentes: las llamadas “par” e “impar”, en las que el plano de detección y el vector de polarización de la luz son coplanares y perpendiculares, respectivamente. La utilización conjunta de la instrumentación disponible y la excelente calidad de las muestras estudiadas ha permitido llevar a cabo un estudio detallado de su estructura electrónica y superficie de Fermi.

Mediante la técnica de PED se ha estudiado el efecto de la pasivación del sustrato Si(111) con arsénico sobre el modo de crecimiento de la Ag. Se sabe que si crecemos Ag directamente sobre la superficie Si(111)-7x7 se inducen diferentes reconstrucciones dependiendo del espesor del recubrimiento y de la temperatura del sustrato. Al pasivar la superficie del silicio con arsénico y posteriormente depositar plata, el crecimiento es epitaxial y más ordenado. Se midió un difractograma de fotoelectrones procedentes del nivel 3d de la Ag con el objetivo de determinar la estructura superficial. El difractograma se tomó empleando una energía de fotón de 780 eV lo que provoca que la energía cinética de los electrones emitidos sea muy alta (alrededor de 450 eV), en este caso el proceso de difracción origina un fuerte aumento de intensidad a lo largo del eje emisor-dispersor para los vecinos más próximos. Esto se traduce en un efecto de focalización hacia delante (*“forward scattering”*) del flujo de fotoelectrones simplificando la interpretación de los datos. Se observa una simetría cuasi-hexagonal en el difractograma experimental, el cálculo teórico generó patrones de fotodifracción a partir de un cluster de átomos de Ag dispuestos en una superficie fcc (111) considerando crecimiento epitaxial. Los cálculos teóricos indican que el patrón de difracción

para una estructura superficial fcc (111) ideal posee simetría trigonal. De acuerdo a esto, el mejor acuerdo teórico experimental coincidía con la coexistencia de dos dominios fcc rotados  $60^\circ$  uno respecto del otro en una proporción de 70:30.

Se concluye que los átomos de Ag crecen siguiendo un mecanismo Volmer-Weber sobre la superficie de silicio pasivada con As formando islas tridimensionales con estructura fcc casi ideal. Se ha comprobado que coexisten dos dominios fcc rotados  $60^\circ$  uno respecto al otro.

A continuación, se realizó una determinación de la estructura electrónica por ARPES de varias muestras de grafito. En primer lugar se estudiaron dos muestras de grafito pirolítico altamente orientado HOPG que habían mostrado diferente carácter, semiconductor y metálico posiblemente provocado por presentar diferente cantidad de defectos en su estructura cristalina. El objetivo del estudio consistía en elucidar si estas diferencias se reflejaban en sus propiedades de transporte; para ello se analizó en detalle su estructura de bandas. A la vista de las bandas electrónicas, las muestras HOPG metálicas y semiconductoras presentan el mismo tipo general de dispersión en el espacio recíproco.

Tras un estudio detallado de los resultados, se concluye que la muestra de carácter metálico (la más ordenada estructuralmente) presenta mayor densidad electrónica en el nivel de Fermi que la muestra semiconductor. Los estudios más precisos de fotoemisión con alta resolución energética en el espacio  $k$  nos indican, sin embargo, que la densidad de estados al nivel de Fermi es diferente. Las muestras semiconductoras presentan un déficit neto de estados electrónicos en relación con las muestras metálicas. Se analizan en detalle las componentes de las bandas electrónicas, sus intensidades y sus energías de enlace así como su origen. Se comparan con las medidas tomadas en un monocristal de grafito, y las diferencias entre muestras de grafito monocristalino y grafito pirolítico altamente orientado se pone de manifiesto en las propiedades electrónicas tanto en la dispersión de bandas como en la superficie de Fermi.

El hallazgo de estados electrónicos no dispersivos en todas las muestras de grafito estudiadas, tanto en el monocristal como en las muestras HOPG, nos llevó a compararlos con otra muestra diferente de grafito: grafito crecido sobre SiC. Una comparación exhaustiva de la dispersión de bandas de las muestras indica que las características no dispersivas están presentes en todas ellas, y aproximadamente a la misma energía de enlace; esto sugiere que el carácter de estos estados localizados es intrínseco. Aunque se observan más nítidamente en las muestras monocristalinas, lo que indica que la intensidad sí está influenciada por el tipo de muestra de que se trate.

## CONCLUSIONS

All the experimental work carried out was developed using photoelectron spectroscopy based techniques. Photoelectron diffraction (PED) has been used to determine geometric structure of an interface metal-semiconductor and angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) to study electronic structure of different graphite samples.

Both types of experiments rely on synchrotron radiation facility; the measurements were carried out at LURE, Orsay France, using the Spanish-French Station connected at the SU8 beamline of the Super Aco storage ring. In the experimental system the data acquisition, both PED and ARPES measurements were performed in an automatic way, in addition the SU8 beamline had a high photon flow in the low energies range, necessary for the study of electrons near to the Fermi level.

The experimental system was optimized to develop this type of tests, and allowed to work with two different detection geometries: called “even” and “odd”, where the plane of detection and the light polarization vector are respectively parallel and perpendicular. The available instrumentation and the excellent quality of the studied samples made possible to carry out a detailed study of samples’ electronic structure and Fermi's surface.

By means of PED we have studied how the passivation of the Si(111)surface with arsenic influence the Ag film growth mechanism. It is well known that, if we place Ag directly on the Si(111)-7x7 surface, it leads to different reconstructions depending on the thickness of the grown film and also on the temperature of the surface. When we grow Ag over As-terminated Si(111), the growth is epitaxial and more tidy. We took PED measurements from Ag 3d core-level photoelectrons in order to determine the surface structure. The photon energy used was 780 eV and the kinetic energy of the electrons spanned about 450 eV, in order to guarantee a forward scattering regime. We observed that the experimental intensity modulations exhibit a quasi-six-fold symmetry. We have performed theoretical calculation using a model cluster of Ag atoms arranged with an ideal fcc (111) oriented structure corresponding to an epitaxial growth. The theoretical results exhibit a three-fold symmetry that cannot be reproduced by the experimental results. According to the experimental six-fold symmetry observed, we have evaluated the possible coexistence of a second domain rotated 60° toward each other, the best agreement matched up with the coexistence of two domains fcc rotated 60 ° one respect of other one with a proportion 70:30.

Silver film grows following a Volmer-Weber mechanism forming three-dimensional

islands with almost ideal fcc structure. There has been verified that two domains coexist fcc rotated  $60^\circ$  one with regard to other one.

Later, we studied by ARPES the electronic structure of several samples of graphite. First we studied two samples of high oriented pyrolytic graphite (HOPG) with different character, semiconductor and metallic; possibly caused by the faults in the crystalline structure. The aim of the study was to elucidate if these differences reflect in the transport properties; to accomplish the expected results, the band structure was analyzed in detail. Considering the electronic bands, the metallic and semiconductor HOPG samples present the same general type of dispersion in the reciprocal space.

After a detailed study of the results, one concludes that the metallic sample (the most tidy structurally) presents higher electronic density at Fermi's level than the semiconductor one. Accurate photoemission studies with high energetic resolution in the space  $k$  show us, that the density of states at Fermi level is different: the semiconductor sample present a clear lack of electronic states. The components of electronic bands are analyzed in detail, their intensities, their binding energies as well as their origin. They are compared with the measures taken in graphite single crystal. The differences between graphite single crystal and HOPG are showed up in the electronic properties both in the dispersion of bands and in Fermi surface.

The finding of non dispersive electronic states in all graphite studied samples, led us to compare them with another different graphite sample: graphite grown on SiC. An exhaustive band dispersion comparison of all samples indicates that the non dispersive features are present in all of them, and approximately at the same binding energies; so this suggests that these features have an inherent character. They are sharper in the single crystal samples, that means that the intensity is influenced by the type of sample.



